

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE
MADRID**



**ESTUDIO DE DURABILIDAD
DE PILAS DE COMBUSTIBLE
DE METANOL DIRECTO**

TESIS DOCTORAL

RICARDO ESCUDERO CID

DIRIGIDA POR

PILAR OCÓN ESTEBAN

A mis abuelos, por los padres que tengo

AGRADECIMIENTOS

Aunque el último mohicano te retire el saludo y sientas que llega un momento en que te haces viejo de repente... La vida es una escalera, y te la has pasado entera buscando el siguiente escalón. Pero no se puede volver atrás, porque la vida ya te empuja con un aullido interminable... Y aquí estoy, para agradecer a toda esa gente que pasó por mi vida dejando su huella y haciendo posible este trabajo que aquí presento.

Gracias en especial a la Dra. Pilar Ocón, directora de la tesis, mi jefa, la persona que más me ha ayudado en mi vida profesional. Por creer en mí, orientarme por este camino tan desesperante y, a la vez, tan gratificante y, sobre todo, por tratarme siempre con tanto cariño. Está claro que en la vida puedes ser afortunado de muchas maneras y yo, sin duda, lo soy por tener una persona como ella a mi lado, un ejemplo continuo de que el esfuerzo y la dedicación son fundamentales para una vida profesional plena. Pilar, muchas gracias por las horas que me dedicas, por todas esas discusiones científicas enseñándome tantas cosas pero, sobre todo, gracias por estar siempre ahí y ser ese apoyo indispensable para esta Tesis.

Gracias a mi mentor, el Dr. Enrique Fatás, que me acompañó en este viaje. Su apoyo siempre fue inapreciable, por no poder valorarlo todo lo que se merece, e inestimable, por no saber transmitir todo el aprecio que siento por él. Gracias Enrique por tu buen humor constante, por estar siempre dispuesto a hacernos reír y convertir un día gris de trabajo en una experiencia divertida; gracias por tus clases de química, por tus lecciones de sabiduría que siempre fueron como pinceladas de conocimiento que intentaba captar, aunque muchas veces se me escaparan.

I am very grateful to Professor Robert Slade and John Varcoe for giving me the opportunity to work with them and their research group at the

University of Surrey, where I spent three unforgettable months. I thank all the colleagues with whom I had the opportunity to work and enjoy in Guildford: Sam, Ai Lien, Cathryn, Jess, Ania, Jessica, July, Sahar, A. J., Ross, Sarah and especially to Simon, my great colleague, thanks for your kind attention, your patience and for making me feel a part of the team since the first moment I was there.

Gracias a la gente del grupo de Energía y Química Sostenibles del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC, a José Luis García Fierro por abrirme las puertas del grupo siempre que lo necesité y a todos los que me hicieron compañía en estos años, Miguel A. Peña, Sergio G., Tirma, Paco, Carlota, Mariví, Gonzalo, María R., a Gofuen por su alegría constante y a Sergio Rojas que, a pesar de su mal gusto en lo deportivo, siempre fue un apoyo indispensable en la investigación y una persona excepcional de la que he aprendido infinidad de cosas.

Gracias al personal del Departamento de Química Física Aplicada de la UAM por acogerme desde el principio con tanto cariño, desde los compañeros que compartieron conmigo los buenos y malos momentos del doctorado, Laura B., Miriam, Sergio C., Eva y Leo; a los profesores, Concha A., Pilar H., Javier Z., María José, Juan J. y, en especial, a José Manuel, uno de los *clásicos*, siempre dispuesto para echar una mano. También muchas gracias a Sonia y Ángela, columna vertebral del departamento, y a Alfonso y Desi.

Gracias a los compañeros que fueron pasando por el laboratorio durante periodos cortos o largos ayudándome todos ellos más de lo que creen, tanto a nivel profesional como personal. A Patri por enseñarme todo lo que sabía en tiempo record, a Rodrigo, Borja, Marta, Marcos, Esther, Noelia, Laura, Miguel, Sami, César, Fernando, Carmen D., Jorge y Luis V. por crear tan buen ambiente. A Sergio T. por ayudarme siempre que lo necesité, a Juan y Carlos por hacer del laboratorio un sitio más divertido y a las chicas que me aguantan actualmente, Sandra y Carmen M., que con sus postres deliciosos endulzan la vida del laboratorio, y destrozan las dietas. Gracias también a los chicos recién llegados al grupo y que todavía tienen

muchas alegrías que darme Dani, Alberto y Alicia. Pero sin duda, el mayor agradecimiento es el dirigido a mis dos grandes compañeros que hacen que cada día trabajando con ellos sea mejor. Mikel, gracias por tu apoyo constante, por los buenos ratos y por las confidencias, por ser el único vasco psicoanalista que debe de existir y por ser tan grande (si no hacía la gracia no quedaba contento). Gracias también a Manu, el abuelo del grupo, el hombre que todo lo sabe, siempre dispuesto a contestar mis innumerables dudas. Gracias por ser mi amigo y hacer que el tiempo trabajando sea tan agradable, sabes que gran parte de esta Tesis es gracias a ti.

Gracias a todos esos magníficos investigadores y personas que compartieron parte de mi vida en estos últimos años. A los miembros del proyecto RESTOENE de la CAM, financiador de gran parte de esta Tesis, en especial, a la gente del grupo del CIEMAT con Mercedes, Ignacio y Paloma a la cabeza. Al grupo de Electroquímica del IMDEA Energía, Enrique, Paloma, Suheda, Susana, Laura S., Cleis y, en especial, a Jesús Palma por ser tan atento y cercano. A Ángel Cuesta, una persona extraordinaria junto a la cual pasé muchas horas preparando el congreso del Grupo de Electroquímica. Gracias por ser tan amable y divertido, y por hacerme sentir importante. Gracias a Carlos S., Paco, Isabel, Fabrice, Julio, Fernando y Xosé Ramón, por abrirme siempre las puertas de vuestro laboratorio y por ser siempre tan cariñosos y atentos conmigo. Gracias a los miembros de Albufera Energy Storage Joaquín, Maja y Paloma por contar conmigo. Gracias a los miembros del SIdI y el SEGAINVEX de la UAM, Quique, Mario, Noemí, Juan Antonio y Nuria por estar siempre dispuestos a echar una mano. Gracias, en especial, a Juan Carlos Pérez Flores, uno de los mayores ejemplos de amor por la ciencia, un trabajador incansable y una persona fundamental en mi trabajo, con el que cada charla supone una experiencia realmente divertida y, a la vez, enriquecedora. Gracias por estar ahí y haber compartido muchos momentos conmigo.

Gracias a mis compañeros de comidas, a toda esa gente maravillosa que compartió conmigo sus tupperts, al mismo tiempo que sus penas y alegrías, alrededor de una mesa en el pasillo de la facultad. A lo largo de tantos años, han sido muchos los que pasaron por ahí, pero una en especial

con la que compartí todas mis comidas desde el primer día, Laura G., muchas gracias por aguantarme todo este tiempo, por abrirme la posibilidad de comer contigo y tus compañeras, Laura J., Elena y María, desde el primer día y continuar el camino hasta hoy conmigo. Gracias a los demás que fueron pasando, sin todos ellos este trayecto habría sido más duro, si cabe, a Marine, Emilie, Arturo, Irene, Cinthya, Abraham, Mariam, Satoko, Andrés y Edu con los que compartí tantas horas, tantas experiencias, tantas risas y tantos grandes momentos que nunca olvidaré. Todos vosotros sois parte de esta tesis y sin vosotros seguramente nunca habría llegado hasta aquí.

Pero si toda la gente del ámbito del trabajo fue imprescindible para que pudiera llegar hasta aquí, también lo son todas esas personas que me apoyan desde la distancia, que me ayudan fuera del trabajo y que son responsables de que esté aquí. Mis compañeros de carrera, mis inseparables Harmónicos Esféricos: Alberto, Bieito, Suso, Lore, Rosalía, Antón y María, los que me acompañaron desde hace más de diez años hasta aquí y que pronto se encontrarán en mi misma situación. Gracias por tantos momentos inolvidables y porque, no importa lo lejos que estemos, siempre permaneceremos unidos. Gracias a la gente del Máster de Energías, Adrien, Maite, Josefina, Lisa, Juande, Jorge... por todo vuestro apoyo y por hacer que mi primer año aquí en Madrid fuera tan agradable. A mis amigos de Ourense: Cañoto, Gabri, Chotis, Yago y Alberto, porque después de tantos años seguimos unidos; por las risas, las cremas de orujo con navidad, el Lokal y el zumo de naranja. Y a las chicas: Tamara, Laura, Andrea y Bea, por aceptarme desde el principio y quererme como si fuera “una” de las vuestras. A los músicos que tantos años llevamos juntos y que me recordáis todos los tiempos pasados: Pablo, Ruth, Elena, David, Justo, Mateo, Olalla y, en especial, a Lucía por ser siempre tan maja, desde hace veinte años. A Rodolfo y las Dolfistas. Gracias también a la Spanish Family de Guildford que consiguió que mi estancia fuera una experiencia completamente inolvidable.

Gracias, por supuesto a mi familia, sin lugar a dudas, los principales culpables de que llegara este momento. Gracias a mis padres, incansables, siempre dispuestos a echarme una mano, a aguantar mis malos momentos y permanecer ahí siempre. Gracias por todas esas veces que no he estado a la

altura de las circunstancias y vosotros habéis estado de igual modo ahí apoyándome. Gracias por vuestra ayuda para la Tesis, pero mucho más importante, gracias por vuestra ayuda para la vida, para ser cada día un poco mejor de una manera fácil, simplemente mirándome en el mejor espejo posible, vosotros. Gracias a mi hermana, la persona a la que más quiero en el mundo. La más pesada, la más petarda, la que está siempre ahí, aunque no la trate como se merece o no le conteste como debo. Gracias por tu incansable apoyo, por tus palabras de ánimo y por tus palabras de cabreo, por nuestros momentos de risas y nuestros momentos de discusiones, gracias por haber estado siempre ahí, por haber sido y seguir siendo mi compañera infatigable en este camino. Gracias a Miguel por aguantarla por mí de vez en cuando y porque ser bueno con ella y quererla, merece todo mi agradecimiento. Gracias a mis abuelos, que pese a no estar aquí son la mejor guía a seguir en la búsqueda de la perfección. Gracias también al resto de mi familia, mis tíos: Pura, Mila, Manolo, Ramón, Ángel, Elisa, Ángeles, Elena, Asel, Mari, Pepe, Zoa y Carmeli y mis primos: Estela, Xabi, Dani, Camino, Carlos, Javier y Ricardo, por su apoyo y su cariño eterno. Gracias a Jose y Mabel por acogerme desde el primer momento y tratarme con tanto cariño (¡y por esos tupperes tan ricos!). E grazas a outras persoas que tamén son parte da miña familia, aínda que o sangue non o diga: Aurora, Ramón e Julia, grazas por ensinarme que unha persoa só pode chegar a ser alguén nesta vida se é humilde e traballador porque se eu estou hoxe aquí é, sen dúbida, grazas a vós.

Y, por último, pese a llevar la contraria a mi mentor, quiero dar las gracias a Eli, mi compañera, caminante junto a mí en este viaje, principal responsable de haber llegado hasta aquí, apoyándome a cada paso, soportando todos mis bajones y haciendo mi vida feliz. Gracias por ser y estar, gracias por compartir y por vivir.

Gracias a todos vosotros por hacer de este viaje una aventura alucinante y por dejarme compartirla con vosotros.

Ricardo

ÍNDICE

| | |
|--|----|
| RESUMEN | 3 |
| ABSTRACT | 9 |
| 1 INTRODUCCIÓN | 15 |
| 1.1 Pilas de combustible..... | 18 |
| 1.1.1 Marco histórico | 18 |
| 1.1.2 Fundamento | 20 |
| 1.1.3 Clasificación | 22 |
| 1.2 Termodinámica y cinética de la pila de combustible | 28 |
| 1.3 Pilas de combustible de membrana polimérica (PEMFC) | 34 |
| 1.3.1 Placas bipolares | 37 |
| 1.3.2 Juntas..... | 40 |
| 1.3.3 Conjunto membrana-electrodos | 40 |
| 1.4 Pilas de combustible de alimentación directa de metanol (DMFC) | 55 |
| 1.4.1 Reacciones electroquímicas de las DMFC | 59 |
| 1.4.2 Estado actual de las DMFC | 68 |
| 1.4.3 Aplicaciones de las DMFC..... | 72 |
| 1.5 Bibliografía | 77 |
| 2 OBJETIVOS | 89 |
| 3 MÉTODO EXPERIMENTAL..... | 91 |
| 3.1 Síntesis de catalizadores | 91 |
| 3.2 Pretratamiento de las membranas de Nafion® | 92 |
| 3.3 Modificación de membranas de Nafion® con polímeros conductores..... | 93 |
| 3.4 Síntesis de membranas e ionómeros de intercambio aniónico | 94 |
| 3.5 Técnicas de caracterización..... | 95 |
| 3.5.1 Caracterización físico-química..... | 95 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 3.5.2 | Caracterización electroquímica..... | 107 |
| 3.5.3 | Caracterización de la actividad en monocelda..... | 112 |
| 3.6 | Bibliografía | 125 |
| 4 | RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 129 |
| 4.1 | Estudio de durabilidad en medio ácido..... | 129 |
| 4.1.1 | Síntesis de catalizadores | 131 |
| 4.1.2 | Caracterización..... | 131 |
| 4.1.3 | Modificación de las membranas de Nafion® 117 | 137 |
| 4.1.4 | Caracterización electroquímica de las membranas | 139 |
| 4.1.5 | Estudios de durabilidad..... | 144 |
| 4.2 | Anion exchange membranes fuel cells (AEMFC)..... | 194 |
| 4.2.1 | ETFE based radiation-grafted membranes (AEMs) and ionomer (AEIs) synthesis..... | 195 |
| 4.2.2 | KOH doped polybenzimidazole membranes..... | 203 |
| 4.3 | Bibliografía | 208 |
| 5 | CONCLUSIONES | 213 |
| 5 | CONCLUSIONS | 215 |
| 6 | TRABAJO FUTURO | 217 |
| | ANEXOS | 219 |

RESUMEN

RESUMEN

El aumento en el consumo energético mundial unido al creciente interés social y político de los problemas medioambientales en los últimos años son las principales causas del desarrollo de las energías alternativas. Estas deben ser capaces de sustituir las fuentes convencionales de energía provenientes de materiales fósiles. En lo relativo al sector transporte, las pilas de combustible se sitúan, junto con los biocombustibles y las baterías de nueva generación, como uno de los dispositivos más interesantes para su desarrollo. Teniendo en cuenta el sector de pilas de combustible son las de membrana polimérica las que presentan mejores prestaciones para este tipo de aplicaciones, por la baja temperatura de operación así como por la facilidad de modularlo, siendo ambas características necesarias para las aplicaciones descritas.

Además de las pilas de combustible H_2/O_2 tradicionales, aparece en los últimos años un incremento importante del uso de alcoholes con bajo peso molecular como combustible alternativo al H_2 en estos dispositivos, debido sobre todo a la facilidad de almacenamiento de este por encontrarse en estado líquido. En el caso del H_2 todavía es necesaria una investigación más avanzada con la finalidad de disminuir el peso total del dispositivo de almacenamiento, entre otros problemas. De las pilas de alcoholes de bajo peso molecular, la más desarrollada hoy en día es la de metanol directo, DMFC. Además de la ventaja anteriormente señalada, también es importante tener en cuenta que la obtención del combustible es un factor económico decisivo a la hora de implantar una tecnología. Los alcoholes pueden ser producidos a partir de procesos biológicos de plantaciones específicas, por lo que también supone una ventaja con respecto a la obtención del H_2 , el cual se obtiene principalmente del reformado de gas natural pero con un alto

contenido de impurezas, como CO o NO_x, perjudiciales para el buen funcionamiento de la pila de combustible.

No obstante, las DMFC presentan dos grandes problemas: uno de ellos es la durabilidad y, el otro, es la baja eficiencia. El primero, relacionado con el fenómeno de crossover de metanol y, el segundo, conectado con las lentas cinéticas de reacción, tanto de la reducción de oxígeno como de la oxidación de metanol en medio ácido. En este trabajo se realiza un estudio en detalle de ambos problemas con el fin de conocer los modos de fallo del dispositivo y proponer soluciones que permitan mejorar las prestaciones de estos dispositivos para uso en aplicaciones portátiles reales.

En cuanto al estudio de durabilidad, se acometen dos estrategias diferentes con el fin de soslayar el crossover de metanol. Por un lado, sintetizando diferentes catalizadores catódicos tolerantes a la presencia de metanol en el cátodo sin pérdida de eficiencia en la reducción de oxígeno (ORR) y, por otro lado, modificando el electrolito sólido, las membranas de Nafion[®] 117 convencionales, mediante la incorporación de polianilina (PANI), y así evitando, en parte, el paso del metanol a través de la misma.

Por lo que respecta a los catalizadores, se sintetizaron dos materiales de base Pt como catalizador principal, por ser este el más activo en la reducción de oxígeno, y con Ru como co-catalizador, siendo este capaz de evitar la adsorción del metanol u otras especies intermedias que envenenan la superficie catalítica de Pt y evitando así la competición entre la oxidación de las distintas especies y la reducción de oxígeno. Además, en uno de los catalizadores se incorporó Co como co-catalizador por ser este capaz de aumentar el rendimiento del Pt en la ORR. Ambos materiales se soportaron en carbono Vulcan[®] XC-72R y en uno de ellos, además, se incorporó polipirrol, consiguiendo una mejor dispersión del catalizador y evitando la aglomeración.

En primer lugar se procedió a la caracterización físico-química de los catalizadores, con el fin de conocer las propiedades fundamentales de los mismos., así como la composición y su distribución en el material carbonoso soporte. Después se estudiaron las cualidades como catalizadores frente a la

reacción de reducción de oxígeno sin y en presencia de metanol, comparándolos con el catalizador catódico estándar, Pt/C. En ambos casos se aprecia cómo la presencia de metanol en el medio no produce una gran variación en el sobrepotencial de la reacción, demostrando ser materiales tolerantes. El siguiente test realizado es la medida de la curva de polarización y potencia de la DMFC a tiempos cortos de operación trabajando a potencial constante. De este modo, ya con la pila de combustible formada puede compararse el comportamiento de ambos catalizadores con el estándar. Así, se valora de manera real el cambio de propiedades que presenta el conjunto membrana-electrodos (MEA) y la desactivación producida en sus distintos elementos sometida a diferentes procedimientos de trabajo. Ambos catalizadores muestran una mejoría clara en la durabilidad de la MEA con respecto al ensamblado estándar con Pt/C como catalizador catódico. Como se vio anteriormente en el estudio en celda de tres electrodos, las MEAs siguen siendo más tolerantes al crossover de metanol, dando lugar a pilas de combustible más estables y presentando valores de potencia hasta dos veces mayores tras tiempos de trabajo de 2 horas. El último paso a seguir para finalizar el estudio es el análisis a tiempo largo de operación, en este caso realizado mediante un ciclo de potencial simulando la operación de un dispositivo real. Al igual que en el caso anterior, las mejoras son muy grandes, llegando a obtenerse valores en durabilidad hasta cinco veces mayores que con una MEA convencional formada con catalizadores estándar. Se complementa con técnicas *in situ*, como la espectroscopía de impedancia electroquímica y *ex situ*, como la difracción de rayos X. Ambas técnicas demuestran que la mejoría ocurre principalmente en la zona catódica y, en particular, se aprecia la menor degradación del catalizador, menos impedido por la adsorción del metanol sobre la superficie catalítica, por lo que puede llevar a cabo la ORR con mayor eficiencia. Además, esta mejoría también se debe a la menor aglomeración de los catalizadores provocada por una mejor dispersión de los materiales proporcionando una mayor superficie activa.

En cuanto a la segunda estrategia utilizada, la modificación de las membranas de Nafion[®] 117 con PANi, se realizaron distintos métodos de polimerización de la anilina e inclusión en la membrana polimérica. Se caracterizaron las membranas, demostrando la disminución esperada en la

permeabilidad de metanol conjuntamente con las pérdidas en la conductividad iónica. Esto conlleva la búsqueda de un compromiso en la cantidad de PANi añadida a la estructura, con el fin de disminuir la permeabilidad de metanol sin afectar demasiado el rendimiento del intercambio iónico del electrolito. Al igual que para los catalizadores, se formaron las MEAs y se midieron a tiempos cortos de operación, analizando las diferencias con respecto al estándar Nafion® 117 sin modificar, de las DMFC. Los resultados muestran una clara mejoría con las membranas modificadas, sobre todo a flujos altos de metanol, debido a la alta permeabilidad del Nafion® 117. Tras los resultados obtenidos, se analizan los tiempos largos de operación con un método de trabajo a voltaje constante. En este caso, los resultados obtenidos siguen siendo muy positivos, duplicando la durabilidad de la MEA modificada con respecto a la MEA estándar y partiendo de un valor en densidad de potencia de $28 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Mediante el análisis de impedancia electroquímica se puede comprobar cómo el cátodo se encuentra muy protegido por el uso de dicha membrana, asegurando su buen funcionamiento y por tanto mejorando en durabilidad.

Las medidas realizadas en DMFC en medio ácido presentan resultados con bajas densidades de potencia con respecto a las pilas de combustible de H_2 . Es por ello que se aborda un cambio radical en el planteamiento a seguir, con la finalidad de conseguir aumentar la eficiencia del dispositivo. Cambiando de medio ácido a alcalino, las cinéticas de reacción, tanto anódicas como catódicas, se incrementan mucho, por lo que supondría una importante mejora en el rendimiento. El estudio en medio alcalino requiere sustituir las membranas convencionales de intercambio protónico por otras capaces de intercambiar aniones. Este tipo de membranas todavía se encuentran en fase de investigación y, en el mercado, no aparece un material con los requerimientos mencionados. Se realiza una estancia en la Universidad de Surrey, en el grupo del Dr. Robert Slade y el Dr. John Varcoe. Dicho grupo cuenta con amplia experiencia reconocida internacionalmente en este campo. El trabajo realizado allí se centra en el estudio de membranas e ionómeros para uso en pila de combustible alimentada con H_2 . Partiendo de un material comercial barato, como el etileno tetrafluoroetileno (ETFE), se procede a su modificación mediante

radiación beta y a la adición de distintos compuestos en su estructura para convertirlo en intercambiador aniónico. El mismo material fue utilizado tanto como membrana como ionómero, partiendo de films o polvos, respectivamente. Tras un estudio detallado de las conductividades iónicas de los materiales así como de sus propiedades físico-químicas, se procedió a la preparación de una MEA, consiguiendo muy buenos resultados al añadir el nuevo ionómero en sustitución del utilizado en trabajos previos del grupo: se llegó casi a duplicar los valores en densidad de potencia, obteniéndose casi $300 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Dada la dificultad de medida de DMFC con las membranas preparadas anteriormente como electrolito, se optó por trabajar con membranas de polibenzimidazol (PBI) dopado con KOH, consiguiendo valores apropiados de conductividad iónica. Una nueva MEA con PBI dopado con KOH como electrolito fue ensamblada, obteniendo resultados un 25% mayores en densidad de potencia, $40 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, con respecto a Nafion® 117 en medio ácido, con un sistema todavía no completamente optimizado y con un ionómero poco apropiado. Los resultados obtenidos presagian la posibilidad de un aumento mayor combinando, además, el uso de otros catalizadores más eficientes para este tipo de sistemas.

Por lo tanto, se puede concluir que tanto en pilas de combustible de intercambio protónico como aniónico, al utilizar metanol como combustible, el resultado obtenido en densidad de corriente y potencia es menor que con el uso de H_2 . Además, la búsqueda de materiales capaces de aumentar la durabilidad de los sistemas es fundamental, por lo que se debe seguir investigando sobre membranas con menor permeabilidad al metanol así como catalizadores catódicos tolerantes a la presencia del mismo. El problema del crossover afecta en mayor medida a las DMFC con membrana intercambiadora de protones, ya que el metanol es capaz de pasar con mayor facilidad al aprovechar el arrastre electro-osmótico producido por el paso de los protones desde el ánodo hacia el cátodo. Mediante la utilización de membranas de intercambio aniónico se pierde este fenómeno y se disminuye la permeabilidad al metanol. Con estas investigaciones se pretenden mejorar las prestaciones de las DMFC para aplicaciones reales.

ABSTRACT

The increase in global energy consumption in combination with increasing social and political awareness of environmental issues are the main causes for the development of alternative energies in recent years. These alternative energies must be able to replace conventional energy sources from fossil materials. Regarding the transport sector, fuel cells are positioned with biofuels and new generation batteries as the devices with the highest potential interest. Looking into the fuel cells industry, polymer electrolyte membrane fuel cells are those with best performance for this type of application due to the low operating temperature as well as the ease of modulation, both features necessary for the described applications.

In addition to traditional H_2/O_2 fuel cells, in recent years there is a significant increase in the use of low molecular weight alcohols as replacement fuel for H_2 , primarily due to ease of storage for being a liquid. In the case of H_2 more advanced research in order to reduce the total weight of the storage device is still needed. Among fuel cells with low molecular weight alcohols, methanol ones, DMFC, are currently the most developed. In addition to the aforementioned advantage, it is also important to note that the production of fuel is a major economic factor in the introduction of a technology. In this regard, alcohols can be produced from specific plantations, thus providing an advantage over hydrogen production which is mostly obtained from natural gas reforming but with a high content of impurities, such as CO or NO_x , harmful for the proper operation of the fuel cell.

However, DMFCs present two major problems, namely durability and low efficiency. The first is related to the methanol crossover phenomenon,

and the second is connected to the slow reaction kinetics of both oxygen reduction and methanol oxidation in acidic medium. In this study, a detailed investigation is performed of both problems in order to understand the failure modes of the device and propose solutions to improve the performance of these devices for portable use in real applications.

In the durability study, two different strategies in order to prevent the crossover of methanol are attempted. On the one hand, by synthesizing different cathode catalysts tolerant to the presence of methanol at the cathode with no loss of efficiency in the oxygen reduction reaction (ORR), and on the other hand, modifying the solid electrolyte, conventional Nafion[®] 117 membranes, by incorporating polyaniline (PANi), partly avoiding methanol crossover.

Regarding the catalysts approach, two Pt-based materials were synthesized as this is the most active catalyst for the ORR, with Ru as co-catalyst, this being able to prevent adsorption of methanol or other intermediate species in the Pt surface thereby avoiding competition between the different species oxidation and oxygen reduction. Furthermore, one of the catalysts incorporated Co as co-catalyst as this is able to enhance the performance of Pt in the ORR. Both materials were supported on carbon Vulcan[®] XC-72R and one of them also incorporated polypyrrole, which allowed the achievement of improved dispersion of the catalyst avoiding agglomeration.

Firstly, the physico-chemical characterization of the catalysts was carried out to understand the fundamental properties of them, and establish their composition and distribution in the carbonaceous support. Then, the catalysts performances were studied for the oxygen reduction reaction with and without the presence of methanol, and were benchmarked against the standard cathode catalyst, Pt/C. In both cases, the presence of methanol in the medium does not cause a large variation in the reaction overpotential, proving to be tolerant materials. Then, polarization and power density curves were measured for the DMFC at constant voltage during short term tests. Thereby, once the fuel cell is formed the performance of both synthesized

catalysts and the standard catalyst can be compared. Thus, the properties presented by the membrane-electrodes assembly (MEA) and the deactivation produced on the various components under different operating procedures will be realistically evaluated. Both catalysts show a clear improvement in the durability over the MEA assembled from standard Pt/C as cathode catalyst. As previously discussed in the half cell study, the MEAs remain more tolerant to methanol crossover, resulting in more stable fuel cells, with power density values of up to 2 times higher after 2 hours of operation. The last step to complete the study is the analysis of long term operation in this case performed by a potential cycle simulating the operation of a real device. As in the previous case, the improvements are remarkable reaching five times longer durability than with a conventional MEA made with standard catalysts. The study is complemented by in-situ techniques such as electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and ex-situ such as X-ray diffractometry. Both techniques show that the improvement occurs primarily in the cathode zone and in particular lower catalyst degradation is observed, unless prevented by the methanol adsorption on the catalyst surface allowing a more efficient ORR. Furthermore, the improvement is also due to the reduced catalyst agglomeration caused by a better dispersion of the materials providing an enhanced active area.

Regarding the second strategy used, the modification of Nafion[®] 117 membranes with PANi, various aniline polymerization methods and inclusion techniques in the polymer membrane are studied. Modified membranes are characterized demonstrating methanol permeability and ionic conductivity losses. This induces the search for the optimum amount of PANi to be added to the structure in order to reduce methanol permeability without compromising too much the ion exchange performance of the electrolyte. MEAs were formed with new membranes and were characterized at short term tests, being compared to MEAs with standard unmodified Nafion[®] 117 as electrolyte. Results show a clear improvement with modified membranes, particularly at high flow rates of methanol, due to the high permeability of Nafion[®] 117. Then, the modified membranes are analyzed at long times of operation and constant voltage. In this case, results remain very positive with twice as long durability of the MEA with a modified membrane

with respect to the standard MEA, and with an initial power density value of $28 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. By electrochemical impedance analysis it can be seen how the cathode is well protected by the use of the modified membrane, ensuring smooth operation and thus improving durability.

DMFC measurements in acidic media present low power density values if compared to H_2 fuel cells. Because of this, a radical change in the approach to be followed in order to increase the efficiency of the device is carried out. Alkaline media exhibit better reaction kinetics, both anodic and cathodic, than acidic media, so it represents a significant improvement in performance. Alkaline media investigation requires replacing the conventional proton-exchange membranes for anion ex-change membranes. However, this kind of membranes is still under investigation, and there are not materials in the market with good requirements for this application. A stay at the University of Surrey in the group of Dr. Robert Slade and Dr John Varcoe is performed. This group has extensive and internationally recognized experience in the field. This stay was focused on the study of membranes and ionomers for use in fuel cells fed by H_2 . Starting from a cheap commercial material as ethylene tetrafluoroethylene (ETFE), it is then modified by beta radiation and the addition of various compounds to its structure to become into an anion ex-changer. The same material was used as membrane and ionomer, starting from films or powders, respectively. After a detailed study of the ionic conductivities of the materials and their physicochemical properties, a MEA was prepared by adding the new ionomer to substitute the ionomer traditionally used in the group, which provided excellent results achieving power density values of $300 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, almost a two-fold improvement.

DMFCs measurements with this kind of membranes are complicated though, so KOH doped polybenzimidazole (PBI) membranes are chosen as electrolyte obtaining adequate values of ionic conductivity. A new MEA with KOH doped PBI as electrolyte is prepared exhibiting 25% higher power density values, $40 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, with respect to acidic Nafion[®] 117, even though the system is not yet optimized and the ionomer is not the most suitable.

These results foreshadow the possibility of a further improvement by using more efficient catalysts for these systems.

Therefore, it can be concluded that for both proton and anion exchange fuel cells using methanol as fuel, the current and power density values obtained are much lower than with the use of H_2 . Furthermore, finding materials able to increase the durability of the systems is critical, so it is important to investigate membranes with lower permeability to methanol and tolerant cathode catalysts to methanol presence. Methanol crossover is a problem that mainly affects proton exchange membranes because methanol is able to cross easily through the membrane harnessing the electro-osmotic drag produced by the proton movement from anode to cathode. This phenomenon does not occur with anion exchange membranes so the methanol permeability is decreased. These investigations are intended to improve the performance of the DMFC for real applications.

1 INTRODUCCIÓN

1 INTRODUCCIÓN

La demanda energética en el planeta ha crecido exponencialmente, sobre todo a partir de la segunda mitad del siglo XX (Figura 1a). En la actualidad más del 80% del suministro mundial de la energía proviene de los combustibles fósiles, es decir, el petróleo, el gas natural y el carbón, proporcionando el petróleo aproximadamente el 33% de las necesidades energéticas globales, el carbón el 30% y el gas natural prácticamente el 24% (Figura 1b). Este frenético consumo energético tiene importantes consecuencias medioambientales, como son el agotamiento de los combustibles fósiles, el efecto invernadero intensificado y el cambio climático consecuente.

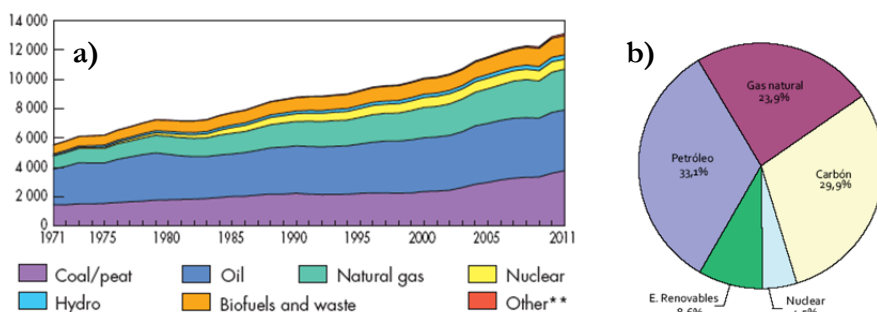


Figura 1. (a) Energía primaria consumida a nivel mundial entre 1971 y 2011 en Mtoe (Fuente: Agencia Internacional de la Energía, 2013) y (b) consumo mundial de energía en 2012 (Fuente: Ministerio de Industria, Energía y Turismo, 2012)

El ritmo de consumo de los combustibles fósiles hace que no sea discutible el agotamiento de las reservas existentes. En las últimas décadas, a nivel mundial, se ha utilizado más petróleo, más carbón y más gas natural que nunca en la historia. Cuantificar la posibilidad de colapso es difícil, pero aun con las previsiones más optimistas se dan plazos inferiores a 100 años para el agotamiento de las reservas de petróleo. El posible agotamiento de los

combustibles fósiles, la inestabilidad geopolítica de los países productores de crudo y la problemática ambiental generada en el proceso de extracción y utilización de los mismos en general y el cambio climático en particular, promueven la sustitución de estos combustibles por fuentes de energía renovables.

Uno de los temas más estudiados en la actualidad es el del cambio climático, sus efectos sobre el medioambiente y, sobre todo, las causas que lo provocan. Multitud de estudios demuestran cómo ciertos gases, los llamados gases de efecto invernadero (GEI), son los principales responsables del aumento de temperatura de los últimos años (Figura 2). Como principales GEI se encuentran el H_2O , el CO_2 , el CH_4 y el NO_2 y sus derivados, relacionados directamente con la oxidación de los combustibles fósiles, por lo que la disminución de su uso es fundamental para un decrecimiento de las emisiones de estos gases y un frenado progresivo del cambio climático.

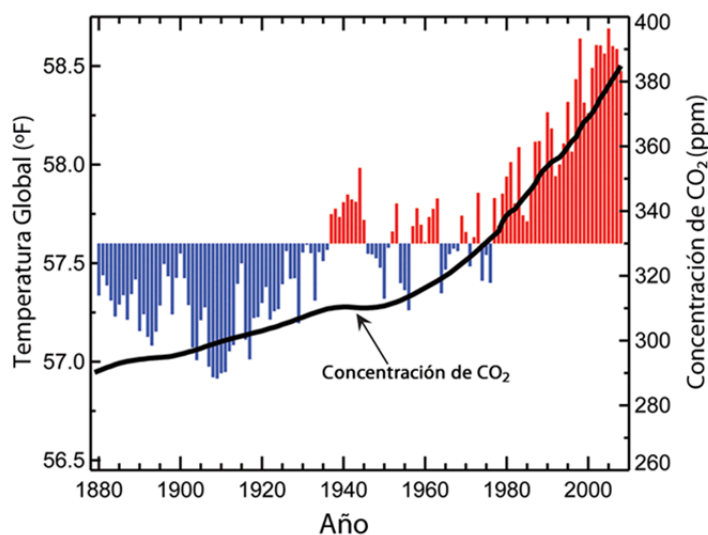


Figura 2. Representación del aumento en la concentración de CO_2 en la atmósfera relacionado con el incremento de temperatura experimentado desde 1880 (Fuente: National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA)

Recientemente, el Grupo de Trabajo III del quinto informe del IPCC (Panel Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático, 2014) alertó que un aumento de dos grados de la temperatura media del planeta tendrá consecuencias muy graves sobre el mismo y que, para evitarlo, debe

llevarse a cabo un gran cambio institucional y tecnológico de implicación global y de inversiones económicas sustanciales. Entre las respuestas tecnológicas capaces de hacer frente o, por lo menos, mitigar el cambio climático estarían, entre otras, el uso de energías renovables y el sucesivo abandono de los combustibles fósiles en sectores económicos como es el caso de la producción de energía y el transporte.

La Directiva de 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de abril de 2009, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables, fija como objetivos generales conseguir una cuota del 20% de energía procedente de fuentes renovables en el consumo final bruto de energía de la Unión Europea (UE) y una cuota del 10% de energía procedente de fuentes renovables en el consumo de energía en el sector del transporte en cada estado miembro para el año 2020.

El transporte por carretera supone el 32% de la energía final total consumida en España y, a pesar de la penetración de biocarburantes en los últimos años, los productos petrolíferos continúan siendo más del 80% de la energía empleada en el consumo del transporte y son responsables del 22.4% del total de emisiones de GEI en España (CNN, 2013). Las principales líneas de investigación sobre el transporte basado en renovables en la actualidad son los biocombustibles, las baterías avanzadas y las pilas de combustible. A partir de la necesidad existente de energías alternativas, la pila de combustible se convierte en parte fundamental, gracias a su elevada aplicabilidad en el campo de dispositivos portátiles y el transporte. Las altas prestaciones que presenta atendiendo al rendimiento, las hace que cuenten con grandes posibilidades en la generación de energía estacionaria, como alternativa o, incluso, complementando otras fuentes de energía como la solar fotovoltaica o la eólica.

1.1 Pilas de combustible

1.1.1 Marco histórico

En los últimos años esta tecnología ha cobrado gran interés dada la alta eficiencia de los procesos electroquímicos involucrados, así como las bajas emisiones que de ellos se derivan [1]. Se trata de un desarrollo inventado en 1839 de forma casi simultánea por Christian Schöbein y por Sir William Robert Grove (abogado inglés reconvertido a científico), no realizándose ninguna aplicación práctica [2] hasta 1958, cuando en Inglaterra, F. Bacon, ensambló una pila de combustible (FC) de hidrógeno-oxígeno trabajando a 200-240°C en medio alcalino, con presiones de 2-4 MPa [3] y generando este prototipo aproximadamente 5 kW de potencia eléctrica. Ya en 1950, la compañía General Electric (GE) comenzó el desarrollo de FC, y le fue adjudicado el contrato de generación de potencia a bordo mediante una FC en la misión espacial Gemini en 1962. El sistema FC de este proyecto estaba basado en un electrolito de membrana polimérica (PEM): se trataba de poliestirenosulfonato. El catalizador era Pt y los electrodos contenían hasta ($4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$), lo que proporcionaba $37 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ a 0.78 V, permitiendo un tiempo de operación de 2 000 h [4]. La aplicación de una FC en este proyecto marcó un hito en el desarrollo de esta tecnología, al constituir la primera aplicación práctica del dispositivo. Más tarde, en la misión Apollo, se volvió a utilizar una FC, en esta ocasión de tipo alcalino (AFC), con ~10 kW (Pratt & Whitney). En la década de 1960 se hicieron mejoras mediante la incorporación de disoluciones de ionómeros perfluorosulfónicos en la capa de catalizador. El primer paso significativo en la investigación de membranas se produjo en 1966, con la producción industrial de membranas de Nafion[®] por parte de la compañía Dupont. Esta membrana mejoraba el tiempo de vida operativo hasta cuatro veces respecto a la membrana poliestirenosulfonada, triplicando la conductividad específica de la misma [5]. Otros trabajos han realizado importantes esfuerzos en disminuir la cantidad de Pt necesaria en pilas de baja temperatura. Así, en el Laboratorio Nacional de Los Álamos (LANL, Estados Unidos), Raistrick diseñó una técnica de tinta de catalizador para la fabricación de electrodos [6] que mejoraba la

utilización del catalizador activo y reducía la cantidad de platino necesaria [7]. Sin embargo, la investigación y desarrollo de las pilas de combustible no recibió mucha más atención y financiación en esa época.

Desde 1970 hasta 1990, la tecnología y el diseño se modernizaron, y se llegaron a construir centrales de gran potencia (MW) con pilas de combustible de alta-media temperatura (pilas de ácido fosfórico). A partir de 1990, en Alemania, Japón y Reino Unido, los gobiernos comienzan a aportar fondos para desarrollar tecnología PEMFC y SOFC para aplicaciones residenciales, micro-CHP. En esta misma época la aplicación de pilas PEMFCs al transporte urbano comienza a ser una realidad, así, California Air Resources Board (CARB) introdujo el vehículo de emisión cero. Otros fabricantes de automóviles como DaimlerChrysler, General Motors y Toyota, respondieron a esta nueva filosofía invirtiendo en investigación de PEMFCs para esta aplicación. Por otra parte, empresas no fabricantes de automóviles, como Ballard, continuaron sus investigaciones sobre PEMFC para aplicaciones en automoción y dispositivos estacionarios, pasando a suministrar unidades de potencia a fabricantes como Daimler y Ford. En esta época, aparecieron importantes avances en pilas de combustible de metanol directo (DMFC), especialmente adaptadas a dispositivos portátiles (telefonía móvil y ordenadores). La tecnología SOFC también experimentó avances sustanciales en términos de densidad de potencia y durabilidad para aplicaciones estacionarias.

La Unión Europea, Canadá, Japón, Corea del Sur y Estados Unidos participan en proyectos de demostración de alto perfil, con pilas de combustible estacionarias, para aplicación al transporte y la infraestructura asociada con la producción, distribución y dispensado del combustible. Decenas de autobuses propulsados con PEMFCs fueron incorporados a mediados del 2000 como parte del proyecto HyFleet:CUTE en Europa, China y Australia. Los autobuses eran y siguen siendo vistos como una aplicación temprana en el prometedor mercado de células de combustible, debido a la combinación de alta eficiencia, cero emisiones y facilidad de reabastecimiento.

El número de estudios y publicaciones relacionadas con el tema aumenta considerablemente desde la mitad de los 90, coincidiendo con el incremento de automóviles en las grandes ciudades que originan graves problemas de contaminación y con la aplicación de legislaciones más exigentes en términos de protección medioambiental por parte de los gobiernos.

El Departamento de Energía de Estados Unidos (DOE) ha proyectado que el mercado de pilas de combustible podría alcanzar la madurez en los próximos 10-20 años, momento en el que los ingresos totales en este sector podrían ser de entre 43 a 139 millones de dólares al año (USD/año) para todas las aplicaciones: estacionaria, sector transporte y portátil. La aplicación al sector transporte supondría entre 18-97 millones USD/año. La tendencia del mercado de pilas de combustible muestra un incremento del 36% en los años 2008-2010. Este crecimiento se produce principalmente en Japón, Corea del Sur y Estados Unidos. Así mismo, las tendencias en investigación y desarrollo también han mostrado un aumento significativo: el número de patentes concedidas en los últimos años ha crecido desde 500-600 patentes/año a casi 1000 en 2010 [8].

1.1.2 Fundamento

Las pilas de combustible son dispositivos que permiten la conversión directa de la energía química contenida en un combustible en energía eléctrica mediante un proceso electroquímico, del mismo modo que tiene lugar en las baterías, con la diferencia de que, en las pilas de combustible, tanto reactivos como productos no son almacenados, si no que se alimentan y extraen en continuo. Este proceso no tiene la limitación termodinámica impuesta por el ciclo de Carnot, como ocurre en las transformaciones de energía mediante generadores térmicos, lo que produce una clara mejora con respecto a esos dispositivos al no limitar el rendimiento máximo. En cuanto al combustible, el hidrógeno presenta las ventajas de su abundancia y flexibilidad, así como la elevada eficiencia que se alcanza en su transformación, además de ser el vapor de agua el único producto resultante del proceso. Además, las pilas de combustible presentan alta densidad de potencia energética si se compara

con otros sistemas de conversión. Las eficiencias de las pilas de combustible varían entre un 60% y un 80-90% si se aprovecha el calor residual para cogeneración, mientras que en un motor de combustión se sitúan en torno al 30%.

La estructura básica de las pilas de combustible, mostrada en la Figura 3 para el caso de una PEMFC, consiste en un electrolito en contacto con un ánodo y un cátodo poroso. La reacción mostrada en la figura, para una pila de combustible convencional con H_2 como combustible, es exotérmica y tiene un valor de $\Delta H_r^0 = -285.83 \text{ kJ/mol}$ para $H_2O(l)$ y -241.862 kJ/mol para $H_2O(v)$. Aunque se trata de una reacción espontánea, necesita ser catalizada, ya que la cinética del proceso es demasiado lenta para ser operativa sin la presencia de catalizadores.

En una pila de combustible, el ánodo se alimenta continuamente con el combustible (electrodo negativo) y el cátodo con el oxidante (electrodo positivo). Al enfrentar ánodo y cátodo se producen las reacciones electroquímicas sobre dichos electrodos, lo cual genera una diferencia de potencial. Los electrones generados en el ánodo circulan hacia el cátodo, proporcionando así una corriente eléctrica. Existe una interfase entre los gases alimentados, el electrolito y los catalizadores del ánodo y del cátodo. La naturaleza de esta interfase juega un papel crucial en el desarrollo de las pilas de combustible, especialmente en aquellos dispositivos en los que el electrolito es líquido. En dichas pilas, la estructura porosa del electrodo puede “inundarse” debido a la llegada de una cantidad excesiva de electrolito, restringiendo así el acceso de especies gaseosas a los sitios de reacción a través de la fase electrolítica. Como consecuencia de dichos problemas difusionales se produciría una reducción de la eficiencia. Por tanto, es importante mantener un cuidadoso balance entre los electrodos, el electrolito y las fases gaseosas dentro de la estructura porosa del electrodo. El electrolito actúa como conductor iónico entre ánodo y cátodo y completa el circuito de la pila. Por otra parte, las funciones de los electrodos porosos van desde proveer de superficie a los reactivos para que las reacciones puedan llevarse a cabo, hasta conducir iones dentro de la interfase electrodo-electrolito-gas.

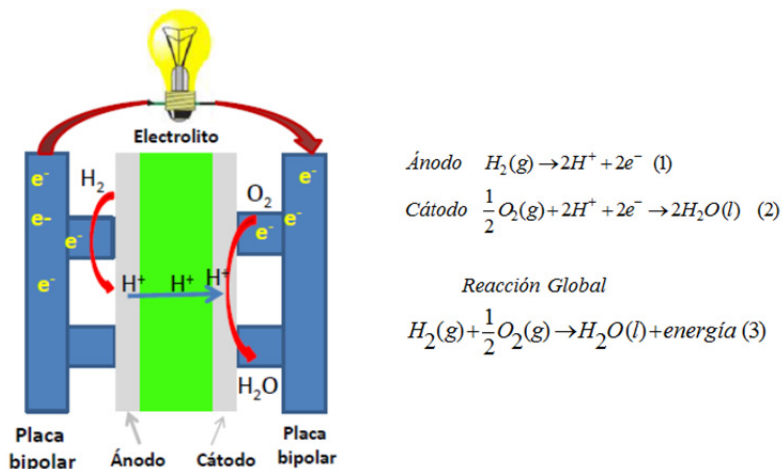


Figura 3. Esquema de una pila de combustible de membrana polimérica y de las reacciones implicadas en el proceso

1.1.3 Clasificación

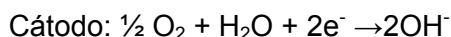
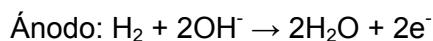
Existe una gran variedad de pilas de combustible en diferentes estados de desarrollo. Éstas pueden ser clasificadas atendiendo a distintos criterios, como son el tipo de combustible y oxidante que emplean, si el combustible se procesa fuera (reformador externo) o dentro de la pila (reformador interno), el tipo de electrolito, la temperatura de operación, etc.

Atendiendo al tipo de electrolito utilizado, las pilas de combustible se pueden clasificar como:

a) Pilas de combustible alcalinas (AFC)

El electrolito es KOH en disolución, concentrada ($\sim 80\%$ en masa) en el caso de altas temperaturas ($> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) y de menor concentración ($35\text{-}50\%$ en masa) a temperaturas bajas ($\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$). Como combustible normalmente se utiliza H_2 , el cual debe de ser de una extremada pureza, ya que este tipo de dispositivos son muy sensibles a la presencia de CO, veneno para los catalizadores, y CO_2 , responsable de la carbonatación del electrolito responsable de la disminución de la velocidad de reacción con la consiguiente pérdida de efectividad. El electrolito se confina en una matriz generalmente de asbesto. Los catalizadores empleados en este tipo de celdas son de níquel,

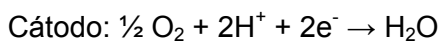
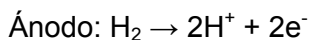
plata, óxidos metálicos, espinelas y metales nobles. Las reacciones que ocurren son:



La principal ventaja de las pilas AFC es la enorme variedad de electrocatalizadores que pueden utilizar respecto a otros tipos de pilas de combustible. Además, este tipo de pilas presentan una gran reactividad sin necesidad de utilizar metales nobles en sus electrodos. Uno de los mayores inconvenientes que presentan es su elevada alcalinidad y los problemas de corrosión que conlleva, obligando a utilizar materiales resistentes. Una de las aplicaciones fundamentales se encuentra en los transbordadores espaciales actuales desde su desarrollo inicial en la misión Apollo.

b) Pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFC)

Este tipo de pilas de combustible utiliza H_3PO_4 concentrado, en el entorno del 100%, como electrolito, a una temperatura entre 150 y 220 °C. A temperaturas inferiores el ácido fosfórico apenas es conductor iónico, y se produce envenenamiento, con CO, de los catalizadores de platino del ánodo. Como combustible es normal el uso de H_2 , y de O_2 como oxidante. El electrolito se retiene en una matriz, habitualmente de carburo de silicio. Los catalizadores utilizados para el cátodo son uno de los inconvenientes de este tipo de tecnología, ya que necesitan gran cantidad de Pt para poder promocionar la reacción de reducción de oxígeno. Las reacciones que tienen lugar son:

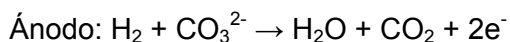


Las principales ventajas son que el uso de ácido fosfórico al 100% minimiza la presión de vapor del agua, con lo que la acumulación de agua en la celda deja de ser un problema; y que el CO_2 no reacciona con el electrolito ácido, por lo que no se requieren gases de alimentación tan puros como en

otro tipo de pilas. Este tipo de dispositivos se utiliza en la actualidad en grandes instalaciones auxiliares de potencia (250 kW-4 MW).

c) Pilas combustible de carbonato fundido (MCFC)

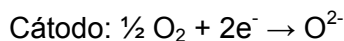
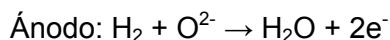
El electrolito está compuesto por una mezcla de carbonatos de sodio, potasio y litio retenidos, habitualmente, en una matriz de LiAlO_2 . Las celdas operan a altas temperaturas, entre 600 y 700°C, rango en el cual los carbonatos forman una sal fundida de elevada conductividad. Para que las reacciones tengan lugar suelen emplearse catalizadores de níquel en el ánodo y de óxido de níquel en el cátodo. Estas reacciones son:



Algunas de las ventajas que posee este tipo de pilas son: el menor coste de los catalizadores, al no requerir metales preciosos; el uso de H_2 de baja pureza como alimento de la celda; y la posibilidad de trabajar con CO_2 sin que ello conlleve problemas en el cátodo. Se dispone de plantas con potencias alrededor de 0.5 MW construidas en Japón y Estados Unidos.

d) Pilas de combustible de óxido sólido (SOFC)

En este caso el electrolito es un sólido metálico no poroso, normalmente ZrO_2 estabilizado con Y_2O_3 (YSZ), que opera a temperaturas entre los 600 y los 1000°C. Los materiales empleados como electrocatalizadores suelen ser Ni-YSZ para ánodo, y LaMnO_3 dopado con estroncio para cátodo. Las reacciones que ocurren son:

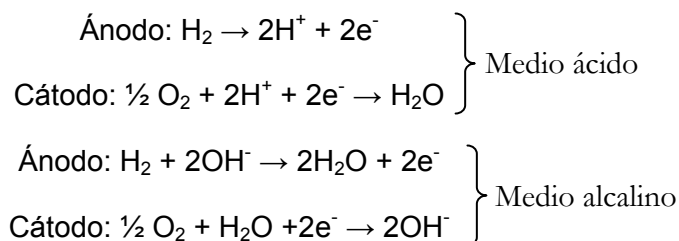


Como ventajas de este tipo de pilas podemos mencionar que los problemas de corrosión de los electrodos son mínimos y la impermeabilidad al crossover de gas (paso de gas desde un electrodo a otro a través de la membrana) de un electrodo a otro. Cabe destacar que las eficiencias tanto de

este tipo de pilas como de las de carbonatos fundidos son muy elevadas, ya que puede aprovecharse el calor residual en forma de cogeneración.

e) *Pilas de combustible de membrana polimérica (PEMFC)*

El electrolito utilizado es un polímero conductor sólido capaz de intercambiar iones, protones o hidroxilos. Habitualmente se trata de polímeros fluorosulfónicos intercambiadores de protones. La temperatura de trabajo se encuentra entre 60 y 100 °C aunque hay ciertas membranas capaces de trabajar a temperaturas superiores a los 150 °C, las llamadas PEMFC de alta temperatura (HTPEMFC). Se requieren catalizadores con grandes contenidos en metales nobles, principalmente Pt, tanto para ánodo como para cátodo. Además, el H₂ ha de ser de extrema pureza y con un contenido muy bajo en CO, al tratarse de un veneno para el catalizador. Las reacciones que se realizan son:

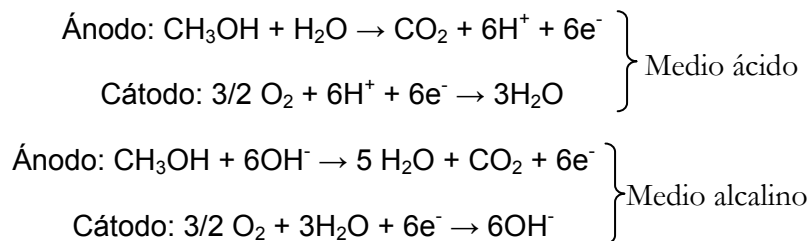


Uno de los problemas tradicionales de este tipo de pilas de combustible, además del alto precio de los catalizadores, es la necesidad de un buen control de la cantidad de agua en el electrolito, ya que es necesaria para llevar a cabo el intercambio iónico. Como ventajas cabe destacar la gran resistencia al crossover de gas que posee este tipo de celdas, así como la capacidad de operar a elevadas densidades de corriente. Se utilizan comúnmente para aplicaciones portátiles, por las bajas temperaturas de operación así como por la facilidad para modularlas, además de tener algún uso en aplicaciones estacionarias.

f) *Pilas de combustible de metanol directo (DMFC)*

Se trata de un tipo particular de PEMFC donde, usando el mismo tipo de electrolito polimérico, se utiliza como combustible una disolución acuosa de metanol en el ánodo, a temperaturas similares a las de las anteriores pilas

de combustible. En este caso, los catalizadores continúan teniendo alto contenido en Pt, pero en el lado anódico se utiliza tradicionalmente un catalizador basado en un aleación PtRu por tener una mayor tolerancia a los intermedios de la reacción de la oxidación del metanol, que actúan como venenos del catalizador. Las reacciones que se llevan a cabo:



La principal desventaja es, que a pesar de que el metanol contiene mayor energía específica que el H₂, el rendimiento es mucho menor debido a las bajas cinéticas de reacción tanto anódicas como catódicas. Además, el problema del paso de metanol desde el ánodo hacia el cátodo provoca grandes pérdidas. La mayor ventaja se encuentra en el combustible utilizado, ya que presenta una gran facilidad de almacenaje y transporte con respecto al H₂ y puede obtenerse a partir de procesos biológicos. Las aplicaciones habituales de estas pilas de combustible son en pequeños dispositivos portátiles, por la facilidad de recarga y almacenamiento de combustible.

Un resumen de los distintos tipos de pilas de combustible y de las principales características se encuentra reflejado en la Tabla 1. En ella se presentan las principales cualidades anteriormente señaladas, como la temperatura de operación o los combustibles utilizados, y además los rangos de eficiencia y las principales aplicaciones para las que están diseñadas cada una de los tipos de pilas de combustible, desde pequeños equipos portátiles con bajas prestaciones en potencia hasta grandes generadores de energía para uso como centrales de generación distribuida.

Tabla 1. Clasificación de las pilas de combustible

| | PEMFC | AFC | DMFC | PAFC | MCFC | SOFC | | | |
|-----------------------------|----------------------|----------------|---------------------|--------------------------------|---|---|-----|------------------------|--|
| Electrolito | Membrana polimérica | KOH | Membrana polimérica | H ₃ PO ₄ | Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ | ZrO ₂ /Y ₂ O ₃ cerámico | | | |
| T _{operación} (°C) | 80 | 60 - 90 | 60 - 130 | 200 | 650 | 600 - 800 | | | |
| Combustible | H ₂ | H ₂ | | H ₂ (CO < 0.5%) | H ₂ (CO) | H ₂ (CO), CH ₄ | | | |
| Catalizador ánodo – cátodo | Pt/C – Pt/C | Pt/C – Pt/C | PtRu/C – Pt/C | Pt/C – Pt/C | Ni – NiO ₂ | Ni/YSZ – La _{1-x} Sr _x MnO ₃ | | | |
| Eficiencia (%) | 40 - 60 | 45 - 60 | 40 | 35 - 40 | 45 - 60 | 50 - 65 | | | |
| Potencia (kW) | < 250 | >20 | > 1 | > 50 | > 200 | < 200 | | | |
| Aplicaciones | Equipos electrónicos | | | Portátil y residencial | | Coches, barcos | | Generación distribuida | |
| Potencia (W) | 1 | 10 | 100 | 1 K | 10 K | 100 K | 1 M | 10 M | |
| Rango de aplicación | | | | | | | | | |

1.2 Termodinámica y cinética de la pila de combustible

A presión atmosférica, la máxima diferencia de potencial obtenida por una pila de combustible vendrá determinada por la diferencia de energía entre el estado inicial y el estado final del sistema. La variación de energía libre de Gibbs del proceso, ΔG , puede ser calculada a partir de la de la temperatura de operación (T) y los cambios en la entalpía (ΔH) y entropía (ΔS) de la reacción. En condiciones normales:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

En pilas de combustible, celdas electroquímicas o baterías, la mayor parte de la energía química de los reactivos se convierte en electricidad y, en consecuencia, el único trabajo que pueden realizar es electroquímico (W_e), al haber eliminado la capacidad de expansión del sistema. Este trabajo es debido al movimiento de electrones a través de una diferencia de potencial, siendo su valor máximo el que determina el cambio de energía libre de Gibbs de la reacción:

$$W_e = \Delta G^0 = -nFE^0$$

en donde n es el número de electrones intercambiados y F la constante de Faraday ($96458 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$). A 298 K y 1 atm, $\Delta G = -237 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para una celda alimentada con H_2 y, por tanto:

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} = 1.23 \text{ V}$$

Para una temperatura de operación de 80°C , los valores de ΔH y ΔS cambian, pero ligeramente, y la disminución de ΔG será debida fundamentalmente a la temperatura, obteniéndose una diferencia de potencial teórica de 1.18 V. Así mismo, si se alimentara la pila de combustible con metanol, $\Delta G = -686 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y por tanto $E^0 = 1.18 \text{ V}$.

Cuando una reacción química del tipo $aA + bB \rightarrow cC + dD$ transcurre a presión y temperatura constantes, el cambio en la energía de Gibbs se

encuentra referido a la suma del cambio de las energías de Gibbs estándar, ΔG° , y al término, Q , que agrupa la proporción que guardan las concentraciones de productos y reactivos, o bien presiones parciales en el caso de una reacción en fase gas.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \Rightarrow \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

A partir de esta relación y la relación anterior entre ΔG° y E° es posible obtener la ecuación de Nernst, expresión que permite conocer el efecto que ejerce la relación de las concentraciones (o presiones parciales) de los reactantes, sobre el potencial de equilibrio que adquiere el electrodo, E:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln Q$$

En resumen, puede decirse que una pila de combustible es un dispositivo donde cada reacción electroquímica se caracteriza por un potencial de equilibrio termodinámico descrito por la ecuación de Nernst. Incluso en condiciones donde no hay paso de corriente, el potencial de la celda puede ser menor que el potencial termodinámico debido a la formación de un potencial mixto y a la presencia de otros procesos parasitarios. Por tanto, el potencial a circuito abierto medido puede ser inferior al valor dado por la ecuación de Nernst.

Cuando la corriente fluye se produce una desviación del potencial de equilibrio que corresponde al trabajo eléctrico llevado a cabo por la celda. Dicha desviación respecto al equilibrio se denomina sobrepotencial η .

$$E_{\text{celda } i \neq 0} = E_{\text{celda } i=0} - \sum \eta$$

Una de las razones por las que aparece un sobrepotencial es que la velocidad de las reacciones en los electrodos es finita. Para una reacción tipo redox en un electrodo, la relación entre la densidad de corriente i y el sobrepotencial η viene determinada por la ecuación de Butler-Volmer:

$$i = i_0 \left[e^{\frac{\alpha_A n F}{RT} \eta} - e^{-\frac{\alpha_C n F}{RT} \eta} \right]$$

dónde i_0 es la densidad de corriente de intercambio y α_A y α_C representan los coeficientes de transferencia de la reacción anódica y catódica, respectivamente.

La ecuación de Butler-Volmer se mantiene cuando la transferencia de carga domina la reacción electroquímica. Esto ocurre en la pila de combustible a pequeños valores de sobrepotencial y densidad de corriente. Además de este fenómeno de transferencia de carga, denominado polarización por activación, existen otros que producen desviaciones del potencial de equilibrio. Los más importantes son la polarización óhmica y la polarización por concentración. La Figura 4 muestra una curva de polarización típica de una pila de combustible señalando las diferentes regiones y las pérdidas asociadas.

El sobrepotencial de activación, η_{act} , se debe principalmente a la transferencia de carga, predominando a bajas corrientes. Estas pérdidas están relacionadas con la cinética de las reacciones electroquímicas de los electrodos (barreras electrónicas), por lo que son identificadas con la naturaleza del catalizador. El sobrepotencial por activación es muy elevado en la reacción de reducción de oxígeno comparado con la reacción de oxidación de metanol o hidrógeno. Las pérdidas por activación incrementan al aumentar la densidad de corriente. En las reacciones electroquímicas, y también en las no electroquímicas, las especies reactivas deben superar una energía de activación. En el caso de reacciones electroquímicas con $\eta_{act} \geq 50-100$ mV, la caída de voltaje puede expresarse por medio de la ecuación de Tafel:

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{i}{i_0}$$

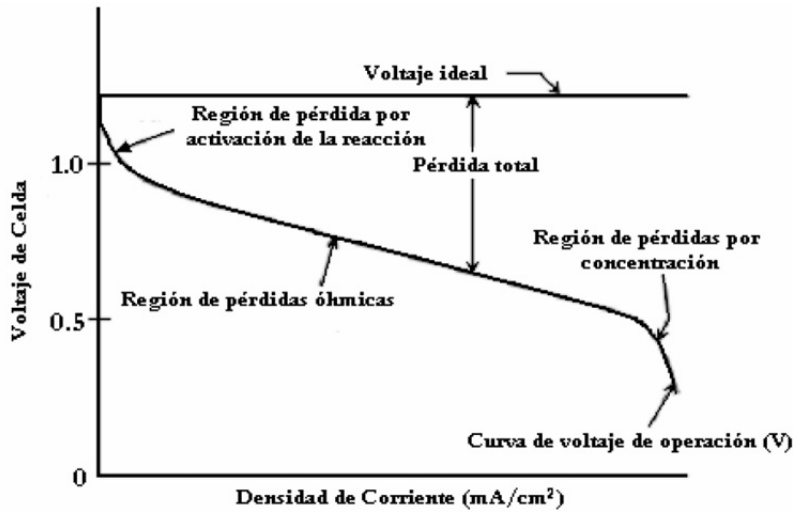


Figura 4. Curva E-i característica de una pila de combustible

La representación de Tafel normalmente es utilizada para calcular el coeficiente de transferencia y la densidad de corriente de intercambio a través de la extrapolación de la curva a $\eta_{act}=0$, lo cual es una medida de la máxima corriente que se puede obtener cuando este fenómeno de polarización es despreciable. La forma habitual de expresar esta ecuación es:

$$\eta_{act} = a + b \cdot \ln i$$

siendo $a = -\frac{RT}{\alpha nF} \ln i$ y $b = \frac{RT}{\alpha nF}$, la llamada Pendiente de Tafel

Otra de las regiones características de la pila de combustible es la polarización óhmica, η_{ohm} . Esta se debe a la resistencia que presenta el electrolito al flujo de iones y a la resistencia en los electrodos al paso de electrones. Este sobrepotencial es aproximadamente constante a lo largo de toda la operación en la pila de combustible. Para decrecer este sobrepotencial se debe mejorar la conductividad iónica de los electrolitos, en este caso las membranas, así como disminuir la separación entre los electrodos.

$$\eta_{ohm} = i \cdot R$$

dónde i es la corriente que fluye a través de la celda, y R es la resistencia total de la celda (resistencia iónica, electrónica y de contacto).

El sobrepotencial por concentración η_{conc} , al igual que el óhmico, ocurre a lo largo de todo el rango de operación de la celda, pero este fenómeno comienza a ser predominante a elevadas densidades de corriente. Estas pérdidas son debidas a la incapacidad de proveer de suficiente cantidad de reactivo a los sitios de reacción. Esto produce un gradiente de concentración entre el interior y la superficie del electrodo. Una gran cantidad de fenómenos pueden contribuir a la polarización por concentración, entre los que destacan la lenta difusión de la fase reactiva a través de los poros del electrodo, la disolución de los reactantes dentro y fuera del electrolito o la difusión de los reactivos y productos a través del electrolito hacia y desde los sitios de reacción. El fenómeno que más contribuye a la polarización por concentración es el lento transporte de los reactivos y productos hacia y desde los sitios de reacción. La velocidad de la transferencia de masa hacia un electrodo viene descrita por la primera ley de Fick:

$$i = \frac{nFD(C_B - C_S)}{\delta}$$

dónde D es el coeficiente de difusión de la especie reactiva, δ es el espesor de la capa de difusión y C_B y C_S son las concentraciones de especie reactiva en el interior y en la superficie del electrodo, respectivamente. La máxima velocidad a la cual el reactivo puede ser suministrado al electrodo viene determinada por la corriente límite i_L ($C_S=0$):

$$i_L = \frac{nFDC_B}{\delta}$$

Para el cálculo de η_{conc} se parte de la ecuación de Nernst que en este caso se definirá de dos maneras, una en equilibrio y otra al fluir la corriente:

$$E_{i=0} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_B$$

$$E_{i \neq 0} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_S$$

Por lo que, combinando ambas expresiones se obtiene la ecuación que define el sobrepotencial de concentración:

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_S}{C_B} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right)$$

El resultado final es que, debido a los diferentes sobrepotenciales, el resultado del potencial a diferentes corrientes es menor que el potencial termodinámico. Estas pérdidas totales pueden definirse como:

$$E_{celda\ i \neq 0} = E_{celda\ i=0} - \eta_{ohm} - \eta_{act} - \eta_{conc}$$

dónde los sobrepotenciales de activación y concentración tienen parte anódica y parte catódica que definen su valor final.

El objetivo que se quiere alcanzar es minimizar la polarización para que así el potencial de celda se aproxime al teórico. Esto puede lograrse modificando los diseños de las celdas (mejoras en las estructuras de los electrodos, mejores electrocatalizadores, electrolitos más conductores, etc.) o bien, para una celda dada, modificando las condiciones de operación (aumentar la presión de los gases reactantes, aumentar la temperatura de trabajo, etc.). En cualquier caso, para cualquier tipo de pila de combustible, debe existir un compromiso entre el logro de una mayor eficiencia operando a mayores presiones y temperaturas y los problemas asociados con la estabilidad y durabilidad de los componentes de la celda, que están siendo sometidos a esas severas condiciones de trabajo.

Un factor a tener en cuenta en las pilas de combustible es el rendimiento del sistema, es decir, el trabajo real que proporciona un dispositivo respecto al máximo trabajo del proceso reversible. Para ello se compara el potencial real, E , con el máximo potencial teórico, E^0 . El rendimiento aporta información acerca de la cantidad de energía que la pila de combustible no convierte en trabajo sino que disipa por calor del sistema:

$$\varepsilon = \frac{W_{real}}{W_{teórico}} = \frac{nFE}{nFE^0} = \frac{E}{E^0} = 1 - \frac{(\eta_{ohm} + \eta_{act} + \eta_{conc})}{E^0}$$

Otro factor a tener en cuenta en las pilas de combustible es el llamado rendimiento en corriente, que es la relación existente entre la corriente aportada por el sistema y la cantidad de combustible suministrado al dispositivo. Esta relación es análoga a la utilizada en las máquinas de combustión interna para relacionar la energía con el combustible consumido por los motores.

$$\varepsilon_I = \frac{I}{-nFN_{\text{suministrado}}}$$

dónde I es la corriente en Amperios y $N_{\text{suministrado}}$ es el flujo de combustible de alimentación en $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$. Un rendimiento menor al 100% indica que parte del combustible suministrado pasa por la celda sin llegar a reaccionar [9].

1.3 Pilas de combustible de membrana polimérica (PEMFC)

En medio ácido, el H_2 reacciona para dar protones, que cruzarán la membrana y se combinarán con el O_2 para dar H_2O y, en medio alcalino, será el O_2 con la presencia de H_2O el que formará OH^- que cruzará la membrana y se combinará con el H_2 anódico para dar H_2O . Una comparación de ambos sistemas se muestra en la Figura 5. El gran avance de las PEMFCs, está conectado directamente con el desarrollo y producción de una nueva membrana intercambiadora de protones denominada Nafion[®] desarrollada por la compañía Dupont en 1966 [10], como ya se indicó anteriormente. Consisten esencialmente en dos electrodos donde tienen lugar las correspondientes reacciones electroquímicas de transformación de los reactivos y un electrolito junto con algún otro componente auxiliar. En este caso, el electrolito es sólido, se trata de una membrana intercambiadora de protones o aniones que permite la separación de ambas interfases, lo que posibilita la existencia de un gradiente de concentración de reactivos además del transporte iónico de especies, permitiendo completar las semireacciones de pila.

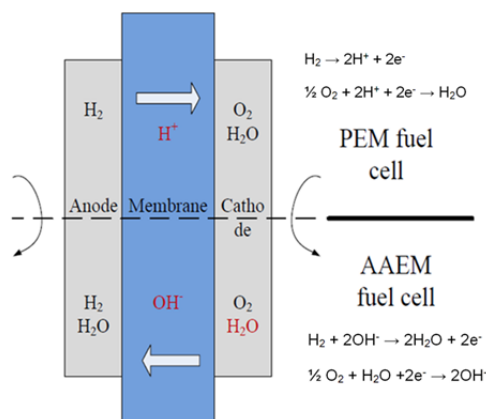


Figura 5. Esquema del funcionamiento de sistemas de pila de combustible de membrana polimérica intercambiadora de protones (PEM) e intercambiadora de aniones (AAEM) [11]

La principal característica de las pilas de combustible se encuentra en su elevada energía específica comparada con otras tecnologías de almacenamiento electroquímico, como se muestra en el diagrama de Ragone (Figura 6). Hay que destacar que tanto la puesta en marcha de las pilas PEMFC como la respuesta a cambios en la demanda de potencia son muy rápidas. Debido a que el electrolito que usa este tipo de dispositivos es sólido, el sellado, montaje y manejo es más sencillo que en celdas con electrolitos en fase líquida.

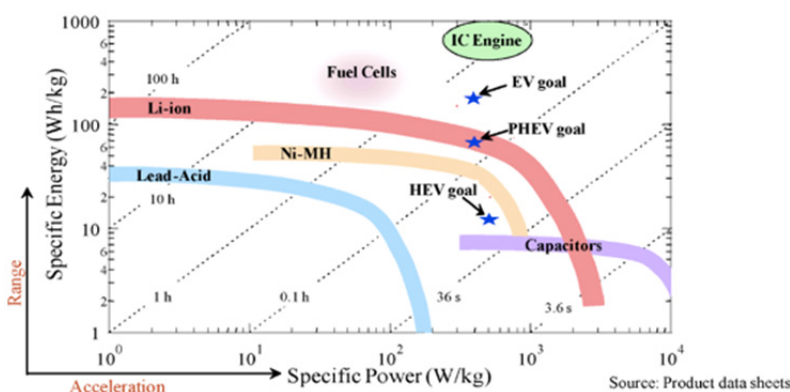


Figura 6. Diagrama de Ragone para diferentes dispositivos incluidos los objetivos en el coche eléctrico (EV), coche híbrido (HEV) y coche eléctrico enchufable (PHEV) [12]

Las diferentes partes que componen una PEMFC se muestra en la Figura 7. En primer lugar, se encuentran los colectores de corriente (1), que

consisten en materiales conductores capaces de recoger los electrones generados en el ánodo y conducirlos hasta el cátodo mediante un circuito externo con las menores pérdidas por resistencia. En segundo lugar, se encuentran las placas bipolares (2), con una doble función: por un lado deben presentar buenas propiedades conductoras tanto eléctrica como térmica y, por otro lado, suministran los combustibles y el comburente a través de canales de flujo facilitando el acceso homogéneo al sistema. En tercer lugar, se encuentran las juntas cuya función es asegurar la estanqueidad del sistema (3). Por último, el conjunto membrana-electrodos (MEA) (4), responsable de llevar a cabo las reacciones de reducción y oxidación generando así la corriente.

Las PEMFC se manufacturan como un apilamiento repetitivo de celdas (stack), una cantidad de veces tal que se disponga de la potencia deseada para la aplicación concreta. Para la realización de estos stacks la configuración de los dispositivos se llevan a cabo con placas bipolares con canales de flujo a ambos lados, conectando así las MEAs en serie. Diferentes compañías comercializan stacks de PEMFCs. La más conocida es la firma canadiense Ballard Power System, que fabrica PEMFCs con rango de potencias entre 1-250 kW. A pesar de su elevado precio, se comercializan alrededor de 500.000 unidades/año con un coste estimado de 200 \$·kW⁻¹.

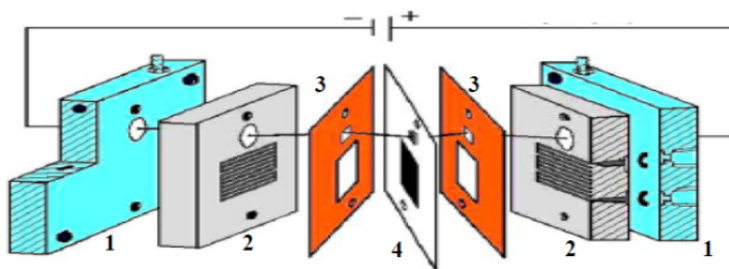


Figura 7. Componentes de una PEMFC

Pasaremos a enumerar una serie de características fundamentales que deben presentar los elementos más importantes de las PEMFCs.

1.3.1 Placas bipolares

Las placas bipolares son una parte esencial de las pilas de combustible sirviendo de conductores de los electrones generados en el ánodo hacia los colectores finales y por otro lado facilitan el acceso de los gases reactantes a las capas catalíticas. Una mejora en la conductividad de los materiales utilizados conllevará menores pérdidas óhmicas del sistema aumentando, por tanto, el rendimiento del dispositivo [13].

Las placas bipolares constituyen el 80% del peso total de la pila de combustible, el 30% del precio total del dispositivo y casi la totalidad del volumen del stack [14]. Para que un material pueda ser empleado para fabricar placas bipolares este debe poseer una elevada conductividad y protección frente a la corrosión en las condiciones de trabajo, ser ligero y disponer de una elevada resistencia mecánica, ser impermeable a los gases reactantes, permitir su mecanizado fácilmente y tener un bajo coste. El departamento de energía (DOE) de los Estados Unidos, en 2007, estima una serie de criterios que han de cumplir las placas bipolares: la conductividad en el plano ha de ser $> 100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$; la resistencia de contacto interfacial $< 30 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$; presentar una buena estabilidad mecánica a un $\text{pH} < 4$; una resistencia a la corrosión $< 16 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$; conductividad térmica $> 10 \text{ W}(\text{mK})^{-1}$; baja permeabilidad a los reactivos $< 2 \times 10^{-6} \text{ cm}^3(\text{cm}^2\cdot\text{s})^{-1}$; y fuerza de flexión e impacto $> 59 \text{ MPa}$ y $> 40.5 \text{ J}\cdot\text{m}^{-1}$, respectivamente [15].

Las placas bipolares habitualmente se fabrican en grafito de alta densidad, ya que éste es un material ligero, conductor y con una corrosión mínima en el ambiente de operación de las pilas de intercambio protónico. La limitación que presenta el grafito es su coste, la dificultad de manejo y la fragilidad frente a impactos y vibraciones, siendo este un inconveniente para uso en aplicaciones móviles. Por esto, en los últimos años se buscan alternativas capaces de mejorar la relación entre el coste y el rendimiento de las placas [16]. Los estudios se centran en el análisis de materiales metálicos y/o composites de diferentes materiales.

En el campo de los materiales metálicos se ha probado con aleaciones de aluminio [17], titanio, cobre y níquel y composites metálicos, pero es el acero inoxidable [18] el material que presenta propiedades más prometedoras debido fundamentalmente a su bajo coste. A pesar de poseer una elevada impermeabilidad y conductividad y de tener buenas propiedades mecánicas, se ha comprobado que tiene una alta probabilidad de sufrir corrosión. La primera medida para evitar la autopasivación del acero inoxidable consiste en encapsular el material con capas finas pasivantes, entre 1 y 3 nm, que evitan la corrosión pero generan elevadas pérdidas óhmicas limitando la potencia de la pila de combustible. Algunos de los recubrimientos más utilizados son los basados en CrN, ya que consigue bajar los valores de la resistencia de corrosión así como aumentar la conductividad de contacto interfacial situándose en los valores recomendados por el DOE [19]. Otros recubrimientos utilizados de manera común son los basados en TiN, responsables de un claro decrecimiento en la resistencia de contacto interfacial y capaces de hacer decrecer fuertemente la corrosión de las placas bipolares, tanto bajo trabajo anódico como catódico [20]. Actualmente se estudia otro tipo de recubrimientos comprobando sus prestaciones como Au, Ti, Zr, ZrN, ZrNb o ZrNAu [21]. Los recubrimientos basados en Zr son los que presentan mejores resultados con respecto a la corrosión pero son los que contienen Au los que se encuentran en números más bajos de resistencia de contacto, por debajo de los valores del DOE, con capas mayores a 10 nm de Au, elevándose, por tanto, el precio del material. En todos los casos anteriores el estudio a largos tiempos de operación es necesario, ya que es conocida la degradación que sufren ciertos recubrimientos con el tiempo y las condiciones de operación.

En lo que se refiere a los materiales basados en composites, se trata de la unión entre un material polimérico, que actúa como matriz, y un material de relleno que opera como refuerzo, y que se encarga de aportar conductividad al conjunto. Como polímeros se utilizan resinas termoplásticas y termoestables. Dependiendo de la naturaleza de la resina se necesitará diferente cantidad de refuerzo en la estructura, pudiendo producir problemas de humectación [22]. Si los materiales poliméricos contienen grupos polares, aumenta la conductividad del propio material así como del composite en

general [23]. Como resinas termoestables se usan tradicionalmente tres tipos diferentes, epoxi [24], fenólica [25] y viniléster [26]. Las resinas termoplásticas también están siendo investigadas, pero tienen como máxima desventaja que cuentan con pocos materiales para utilizar como refuerzos, debido a su alta viscosidad. Dentro de estas resinas el material más estudiado es el polipropileno [27]. Los materiales usados como relleno de las matrices poliméricas son aquellos que aportan conductividad al sistema y se pueden separar en dos grandes grupos, materiales metálicos y materiales basados en carbono. Los materiales más utilizados son los basados en carbono y, más particularmente, los basados en grafito [28] y fibra de carbono [23]. Todos ellos presentan unas condiciones óptimas como relleno del composite por sus altas conductividades y sus bajas corrientes de corrosión.

El estudio del diseño de los canales de alimentación de las placas bipolares, tanto experimentalmente como en simulaciones, también es fundamental para mejorar el rendimiento de las placas en la pila de combustible [29]. Los canales son responsables de suministrar homogéneamente combustible y oxidante, con el fin de reducir las limitaciones producidas a causa del transporte de masa. Como muestra la Figura 8 existen diferentes tipos de canales a los que se le podrían sumar alternativas más novedosas como los de tipo pin [30] o los de cascada [31].

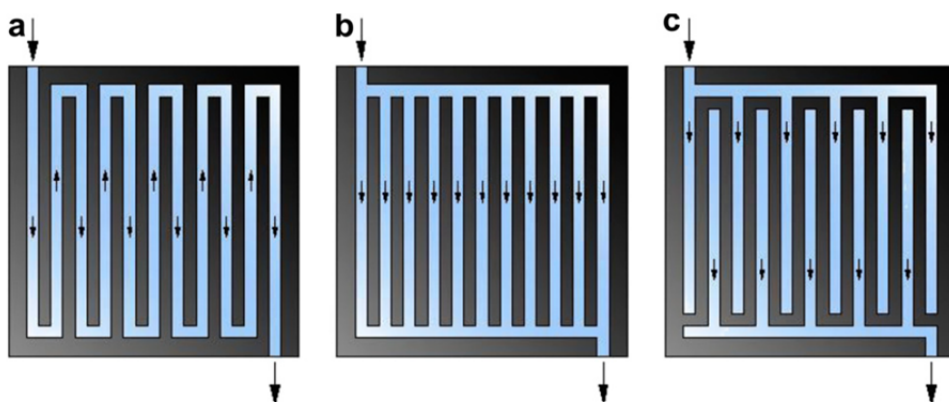


Figura 8. Diferentes tipos de canales de flujo de gases, (a) serpentin, (b) paralelo y (c) interdigital [29]

De forma generalizada, los canales de alimentación empleados presentan una configuración de tipo serpentín, principalmente en los módulos de pilas de combustible poliméricas, forzando a los reactantes a fluir a lo largo de canales paralelos mecanizados en las placas bipolares en contacto con el electrodo correspondiente, teniendo acceso al electrocatalizador a través de la capa de difusión de gases.

1.3.2 Juntas

Otra de las partes importantes de las celdas son las juntas, encargadas de evitar la fuga de los reactivos así como evitar un posible cortocircuito entre las placas bipolares anódicas y catódicas. Pese a que pueda parecer una función trivial, se trata de una parte trascendental para el buen funcionamiento de todo el dispositivo. Tradicionalmente están compuestos de caucho de silicona, por sus buenas propiedades mecánicas y por tratarse de un buen aislante electrónico. El único problema que presentan estos materiales se debe a la degradación que sufre a tiempos largos de operación bajo las condiciones de trabajo. Es por eso que, para aplicaciones a tiempos muy largos o para algunas condiciones diferentes, se buscan nuevos materiales basados en fibra de vidrio y Teflon[®] [32].

1.3.3 Conjunto membrana-electrodos

El conjunto membrana-electrodos es la parte principal de la pila de combustible, responsable de las reacciones redox. En la Figura 9 se muestra con más detalle la composición de una MEA, que consta de tres capas diferenciadas. En medio de ambos electrodos, se sitúa la membrana polimérica intercambiadora de iones, representada a la izquierda de la figura. En el centro de la imagen se sitúa la capa catalítica, formada por un catalizador de la reacción, normalmente soportado sobre un material conductor, capaz de trasladar los electrones con poca resistividad, y un ionómero. El ionómero es una molécula intercambiadora de iones mezclada con el material catalítico permitiendo el desplazamiento de los iones, ya sean generados en ese electrodo o provenientes del otro a través de la membrana [33]. La tercera capa es la de difusión de gases, encargada de permitir el paso

de los reactivos hacia la zona catalítica, así como de permitir la salida de los productos resultantes y del exceso de agua generado en el sistema.

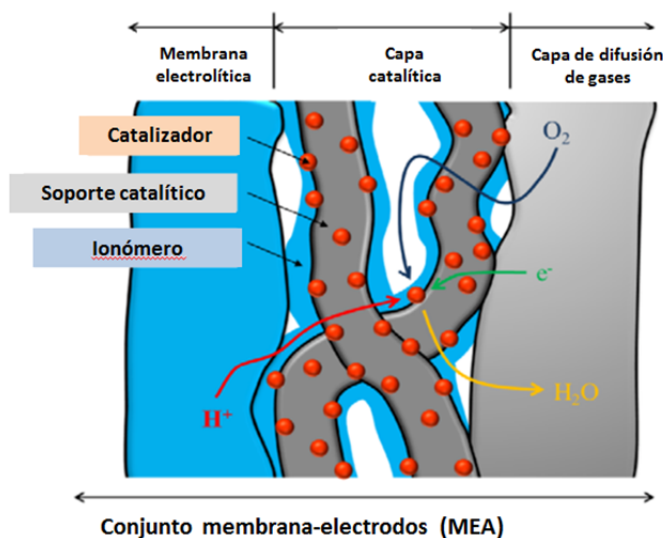


Figura 9. Representación esquemática de la zona catódica de una MEA con membrana polimérica de intercambio protónico [34]

a) Membrana

La membrana de intercambio iónico es uno de los principales componentes de las PEMFC y fuente principal de diferenciación entre este tipo de pilas de combustible y las otras anteriormente descritas. La invención y desarrollo de la membrana de Nafion[®] por la compañía DuPont, a partir de los trabajos previos de Willard T. Grubb, supuso un fuerte avance en el campo de estas pilas debido a las excelentes propiedades que presenta esta membrana en el intercambio protónico.

El paso de protones a través de la membrana se produce debido a dos mecanismos: el denominado vehicular y el de salto o Grotthuss [35]. El movimiento de los protones se hace tanto como H^+ , como en forma de ión hidronio H_3O^+ o, incluso, NH_4^+ . El mecanismo vehicular se lleva a cabo cuando el protón hidratado se difunde en un medio acuoso u otro líquido en respuesta a una diferencia de potencial electroquímico. La tasa de transferencia protónica por esta vía está fuertemente ligada a la velocidad de difusión a través de la membrana, la cual se deberá a la existencia de canales a

través del polímero, permitiendo la transferencia de los protones hidratados hacia el otro lado de la membrana. En el caso del mecanismo de Grotthuss, el protón salta de un hueco ($\text{SO}_3^- \text{H}_3\text{O}^+$) a otro a través de la membrana. El protón generado por la oxidación anódica se acopla a un grupo hidronio, empujando al protón hidrolizado, que ocupaba ese lugar, a saltar hacia otro ión y formando así una cadena, y empujando finalmente un protón hasta el otro lado de la membrana [36].

La membrana de Nafion[®] se obtiene por copolimerización de fluoruro de perfluoroalquilsulfonyl insaturado y tetrafluoroetileno, presentando un esqueleto hidrófobo con grupos $-(\text{CF}_2)_n$ tipo Teflon[®] y zonas hidrofílicas, propiedad aportada por los grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ que cuelgan de la estructura (Figura 10). La estabilidad química de esta membrana es elevada, tanto en ambientes oxidantes como reductores, y con buenas propiedades mecánicas, lo que permite una vida en operación varias veces mayor que las membranas utilizadas anteriormente. Los grupos sulfónicos aportan una conductividad protónica elevada (0.10 S cm^{-1} a 80°C) [37]. Se dispone de membranas de diferentes espesores variando desde los 25 a 250 μm . Sin embargo, estas membranas son muy sensibles a la contaminación y la temperatura, de tal manera que, por encima de 90°C , pierden las propiedades conductoras si no se utiliza una elevada humectación de los gases de entrada al dispositivo. Además, su alto coste, $700 \text{ \$}\cdot\text{m}^{-2}$, debido a la gran complejidad de su síntesis, constituye otro aspecto en su contra [38]. Otro inconveniente que presentan las membranas de Nafion[®] en su utilización en DMFCs, principales pilas de combustible estudiadas en esta Tesis, es una alta permeabilidad al metanol. La presencia de metanol en la zona catódica provoca dos fenómenos, por un lado decrece el potencial a circuito abierto debido al potencial de mezcla que se genera y, por otro, la reacción de oxidación de metanol en el cátodo compite con la de reducción de oxígeno, ocupando parte de la superficie activa de los catalizadores impidiendo el buen funcionamiento del material catalítico. Este problema supone una gran desventaja para el uso de estas membranas en sistemas con metanol como combustible, por lo que se estudian nuevas membranas basadas en composites.

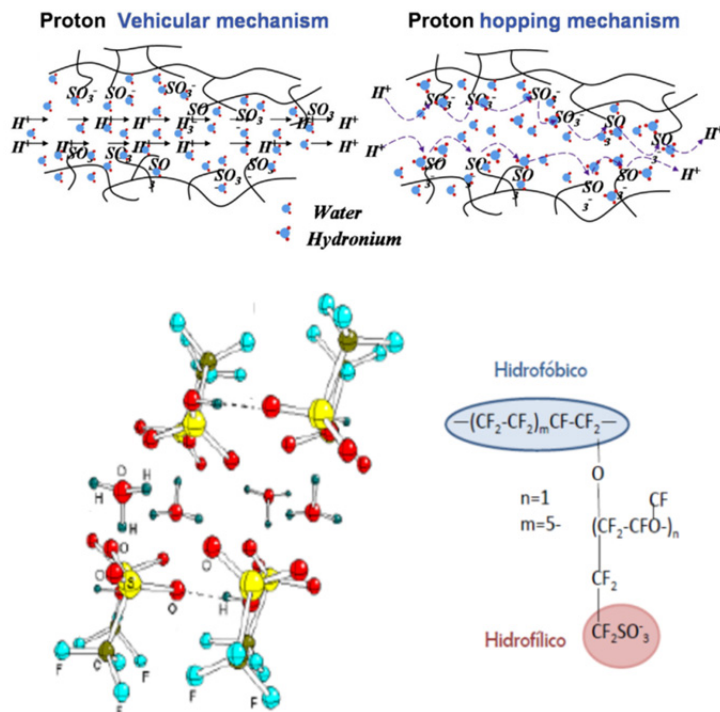


Figura 10. Diseño esquemático de los mecanismos vehicular y de salto en la conducción del protón [39] y estructura química del Nafion®

Partiendo de Nafion® como base, se modifica su estructura con diferentes materiales, como Pd-SiO₂ [40] u óxido de grafeno sulfonado [41] disminuyendo su permeabilidad y comprometiendo en todos los casos, en cierta medida, la conductividad de la membrana. Debido al alto coste y al problema que representa trabajar a temperaturas superiores a 100 °C, se están investigando otras alternativas a dichas membranas. Con respecto a la temperatura, el material más estudiado es el polibenzimidazol (PBI) dopado con ácido fosfórico, el cual permite trabajar a temperaturas superiores a los 150 °C, con conductividades ligeramente inferiores al Nafion®, pero con la ventaja de una mayor cinética de reacción y de ser tolerante a pequeñas cantidades de impurezas, como CO, en el combustible [42]. En relación a los altos precios de las membranas de Nafion®, se buscan otros materiales más económicos, como el polivinil alcohol (PVA) modificado con diferentes materiales, como nanotubos de carbono (MWCNT) [43], con el fin de mejorar su conductividad iónica. También hay estudios con politetrafluoroetileno (PTFE) como base modificado con ZrP₂O₇-xHPO₃,

consiguiendo conductividades iónicas superiores a $0.1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$, por encima de los requerimientos del DOE pero a temperaturas más elevadas [44]. Otro de los materiales más estudiados, por sus buenas propiedades térmicas y mecánicas, es el poliéter éter cetona sulfonado (SPEEK) combinado con otros materiales que le aporten conductividad iónica, como óxidos de grafeno funcionalizados con organosilanos sulfonados (SSi-GO), con el que se obtiene valores de conductividad de $0.16 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [45]; o combinado con sílica-ácido sulfúrico (SSA), con conductividades de $0.13 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ [46]. Pese a las grandes mejoras realizadas en estos últimos años, el Nafion[®] sigue siendo el material más utilizado, ya que sus conductividades siguen siendo de las más altas existentes y sus propiedades mecánicas y de durabilidad son todavía difícilmente mejorables. Además, para consolidarse como membranas de PEMFC deben superar muchos de estos materiales pruebas a largos tiempos de ensayo para conocer su deterioro.

Debido a la gran importancia de la membrana de Nafion[®] desde los años 60, el desarrollo de las PEMFC se basó en su práctica totalidad en el intercambio protónico, no siendo hasta hace pocos años cuando se comenzó el estudio de membranas intercambiadoras de aniones y de materiales para estos dispositivos. Este cambio se produce por varias razones: una de ellas es la lenta cinética de reacción del oxígeno, fuente de los principales problemas de las PEMFC intercambiadora de protones. Muchos estudios demuestran cómo la cinética de reacción de la reducción del oxígeno es claramente mejor en medio básico [47]. El medio alcalino, además, permite disponer de cinéticas de oxidación tanto de metanol como etanol más favorables [47]. Estas mejoras en las cinéticas de reacción admiten, además, el uso de catalizadores más económicos que el Pt o Au [48] y se abre la posibilidad de sintetizar nuevas membranas más baratas y encontrar un electrolito estándar, al igual que el Nafion[®] para medio ácido. En resumen, todo ello hace que diversas empresas e instituciones estén interesadas en esta tecnología.

Las principales desventajas de las membranas de intercambio aniónico radica en que la conductividad de éstas es menor, a priori, que las de intercambio protónico, ya que el ión OH^- es más grande que el protón y por

tanto su movilidad es menor [49]. Asimismo, hay que tener en cuenta el problema de la carbonatación, que ocurrirá cuando los OH^- de la membrana entren en contacto con CO_2 , ya sea de la corriente catódica, aire o producto de alguna reacción. En ese caso, se forma bicarbonato en primer lugar y después carbonatos. Tradicionalmente el CO_3^{2-} es uno de los principales venenos de las AFC que operan con KOH acuoso como electrolito debido a que el K_2CO_3 tiene baja solubilidad en agua y produce precipitados. En el caso de las pilas de combustible de membrana polimérica CO_3^{2-} y HCO_3^- no causarán precipitados, pero siguen siendo elementos problemáticos. Ambas moléculas generadas en el cátodo por la interacción del CO_2 con los OH^- presentes en el electrolito se difunden y acumulan en la zona anódica. Esto genera un gradiente no deseado en el que el pH efectivo en la zona anódica se hace menor que en la zona catódica, donde hay una gran cantidad de OH^- . Termodinámicamente sería preferible lo contrario, tener un pH mayor en la zona anódica que en la catódica. Sin embargo, estudios actuales muestran que los contenidos en CO_3^{2-} y HCO_3^- pueden ser auto-purgados de las membranas mediante la rápida y continua generación de OH^- a altas densidades de corriente [50].

Las membranas intercambiadoras de aniones suelen conformarse como dos partes diferenciadas unidas de manera directa o indirecta: por un lado, un material normalmente polimérico, que forma la cadena principal y, por otro, un grupo funcional cargado positivamente (catiónico). Como cadenas principales se pueden encontrar infinidad de polímeros, como son: el PTFE, PBI, PVA, etileno tetrafluoroetileno (ETFE), SPEEK y otros muchos capaces de ser conectados por los diferentes grupos catiónicos. Los sustituyentes catiónicos se clasifican en diferentes grupos: los más comunes son los basados en N, como los de amonio cuaternarios (QA) [51]; los sistemas con heterociclos, incluyendo imidazoles o benzoimidazoles como el PBI, donde las cargas están en su propia estructura [52]; también hay sistemas basados en P [53] y otros basados en metales que tienen como peculiaridad la posibilidad de tener varias cargas positivas [54]. Además de las membranas anteriormente citadas, en la actualidad existen ciertas membranas desarrolladas por casas comerciales que están en fase de investigación y que presentan buenas actividades, como las Morgane-ADP de Solvay [48], las

AHA de Tokuyama [50] o las Tosflex[®] de Tosoh [55]. Hasta ahora, las membranas más utilizadas son las que usan amonio cuaternario como grupo funcional, ya que presentan mejores prestaciones en pila de combustible. Algunos de los mejores resultados obtenidos a día de hoy son los que incluyen un grupo catiónico unido de manera indirecta, a través de otro ligando, a la estructura central, la cual previamente ha de ser irradiada con altas energías para permitir su modificación y la interacción con los ligandos. El mejor resultado obtenido en pila de combustible, en la University of Newcastle, tiene valores de potencia máxima de $823 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ y máxima corriente de $1800 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ [56], valores en el orden de los obtenidos para una pila alimentada con H_2/O_2 y Nafion[®] como membrana.

En el caso de la utilización de las membranas aniónicas para pilas de combustible de alcohol directo se analiza, en primer lugar, la disminución de la permeabilidad; siendo conveniente obtener valores menores que los de la membrana de Nafion[®] [57]. Se procede a las medidas en pila de combustible mediante dos procedimientos diferentes: uno añadiendo solamente el combustible en el ánodo y, el otro, añadiendo, además, una cierta cantidad de KOH o NaOH junto con el combustible. Para el caso de metanol como combustible, en el primero de los escenarios, los valores máximos de potencia obtenidos son $< 20 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ [58], menores a los presentados para las pilas de intercambio protónico en similares condiciones. En el segundo de los escenarios, añadiendo KOH o NaOH al ánodo, se produce una mejora importante en el voltaje anódico ($> 300 \text{ mV}$) y con OCP en la celda cercano a 0.9 V . Aparecen resultados interesantes usando este método de ensayo con metanol como combustible: se han alcanzado valores máximos de potencia de $132 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ con una membrana A006 (Tokuyama) a 80°C y 5 M de KOH en el ánodo [59] e, incluso, llegando a $168 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ con una membrana A201 (Tokuyama) a 90°C y 2 M de KOH [60]. Al añadir KOH o NaOH al ánodo con el combustible, los resultados obtenidos son claramente mejores, pudiendo ser superiores a los hallados en medio ácido, demostrando las buenas cinéticas de reacción y las buenas conductividades de las membranas.

b) Electrodos

Los electrodos se subdividen, como se explicó anteriormente, en dos partes diferenciadas: la capa difusora de gases y la capa catalítica para cada uno de los electrodos que componen la MEA.

Las principales cualidades que se exigen a los materiales de la capa difusora de gases son: disponer de una alta conductividad electrónica, por ser contacto eléctrico entre el catalizador y la placa bipolar, y ser capaz de distribuir de manera homogénea el gas o fluido utilizado como reactivo. Normalmente, las GDLs consisten en una mezcla de negro de carbono microporoso con una cierta cantidad de PTFE, entre el 20 y el 40% en masa, aplicado sobre una base conductora, tradicionalmente formada por papel o tela de carbono, con una porosidad de entre el 45 y el 60% [38]. Además, y sobre todo para el uso de una solución de metanol como reactivo, las GDLs han de tener zonas hidrofóbicas capaces de expulsar el exceso de agua de la MEA, dejando los poros libres para la salida de los productos generados, tales como el CO_2 . El control del agua se considera una de las partes claves del buen rendimiento de la MEA y es por eso que el estudio y la mejora de las propiedades de las GDLs son fundamentales [61]. En referencia a la durabilidad de los materiales de las GDLs y, principalmente, en lo relativo a las pilas de combustible de membrana de intercambio aniónico, además de los materiales previamente presentados se utilizan cada vez con mayor asiduidad materiales porosos basados en metales, siendo uno de los más estudiado la espuma de níquel [62]: por su bajo coste, su alta estabilidad en medios alcalinos, su actividad catalítica en este tipo de medios y por su utilización previa en otras aplicaciones. Estos materiales muestran mejores propiedades en cuanto a la durabilidad, aunque deben de ser más estudiados y desarrollados para conseguir un mejor control del agua así como una superficie que permita un sencillo depósito del material catalítico.

La parte fundamental del electrodo es la compuesta por la capa catalítica. Esta es la encargada de llevar a cabo las reacciones de oxidación y reducción necesarias para el funcionamiento de la pila de combustible. La capa catalítica está compuesta, como mínimo, por el catalizador. Pero, a su vez, éste suele estar soportado sobre alguna estructura que aporte una mayor

dispersión de las partículas y permita obtener una mayor superficie activa del catalizador, y también por un ionómero capaz de transportar los iones, H^+ o OH^- , a través de la capa catalítica. Esta capa se deposita sobre la membrana o sobre la capa difusora de gases para garantizar un contacto íntimo con la membrana y la placa bipolar, de tal modo que las pérdidas óhmicas disminuyan en mayor medida. En la mayoría de los estudios actuales se utiliza el método de capa fina, donde se aerografía directamente sobre la GDL una tinta homogénea con el catalizador, el soporte y el ionómero [63]. Aparece, además, otra técnica muy extendida: es la llamada de confinamiento en PTFE, en la cual se encapsula el electrocatalizador (con o sin soporte) en PTFE y se deposita sobre la GDL, tras varios pasos de acondicionamiento se añade finalmente el ionómero [64]. Otro procedimiento utilizado con anterioridad que está atrayendo mucha atención en los últimos años es el de electrodeposición, ya sea mediante pulsos o a corrientes o potenciales constantes, por ser un método sencillo y barato que permite un buen control del tamaño del catalizador [65]. Los componentes principales de la capa catalítica se presentarán a continuación con mayor detalle.

Se llama ionómero a un componente añadido al electrodo que tiene una doble función: por un lado como intercambiador de iones a través del electrodo, con los mecanismos previamente explicados, permitiendo que el catalizador situado más lejos de la membrana sea útil y pudiendo transportar desde o hacia él los iones necesarios para que se lleve a cabo la reacción; por otro, participa como aglutinante del catalizador, haciendo que su unión con la membrana y la GDL sea íntima y no se produzcan desprendimientos del material.

La composición de los ionómeros es equivalente a la de las membranas y se requieren condiciones similares, pero habitualmente estos se encuentran en disolución. Al igual que pasa con las membranas intercambiadoras de protones, el ionómero más común para las PEMFC en medio ácido se basa en una disolución de Nafion[®], tradicionalmente al 5% en masa. La relación típica entre la cantidad de ionómero y de catalizador se encuentra entre el 20 y el 40% [66], siendo esta relación dependiente del porcentaje en peso del catalizador en el soporte, del tipo de catalizador y del soporte utilizado. Por

ejemplo, un estudio novedoso demuestra que para un catalizador al 20% en masa de Pt soportado en carbono XC72, la cantidad óptima de ionómero de Nafion[®] es del 59% en masa [67]. Al igual que ocurre con las membranas, la cantidad de ionómeros de intercambio protónico diferentes al Nafion[®] es pequeña, pero suele mostrar importantes mejoras a altas temperaturas, donde la humectación es baja y el Nafion[®] pierde ostensiblemente la conductividad iónica. A temperaturas por encima de los 100 °C, materiales como las polisulfonas sulfonadas (sPSU) [68] o basados en ácido perfluorosulfónico (PFSA) [69] presentan resultados óptimos: alrededor de 120 °C y con bajas humectaciones.

Los ionómeros intercambiadores de aniones están menos desarrollados, al igual que sucedía con las membranas. Su composición es similar a la de las membranas, con una estructura central polimérica y un grupo catiónico ligado a ella encargado de la conductividad iónica del material. Es positivo que estos ionómeros puedan disolverse, para así mezclarse con la tinta, dando lugar a una dispersión homogénea. Pero, a su vez, no deben ser solubles en agua o alcoholes, ya que si no podrían disolverse en la capa catalítica y moverse fuera de la celda, perdiendo así su función. Uno de los primeros estudios acerca de estos materiales lo realizó la casa comercial Tokuyama para utilizarlo con sus membranas AHA [50], contrastando la gran importancia que supone un buen ionómero. Obtuvieron densidades de potencia máximas cuatro veces mayores con dos ionómeros alcalinos diferentes. En los últimos años, los ionómeros estudiados cada vez tienen mayores conductividades iónicas, permitiendo así mejores rendimientos en pila de combustible sobre todo con la utilización de amonio cuaternario [70] como grupo catiónico. Recientemente, junto con la gran mejora experimentada en las membranas de intercambio aniónico se está experimentando un cambio también en los ionómeros, basándose en las membranas e intentando diferentes técnicas para su uso como ionómeros en las capas catalíticas. Algunas de las membranas no cumplen la premisa de ser solubles y así poder ser homogéneamente dispersadas por la capa catalítica. Para poder aprovechar las buenas propiedades de intercambio aniónico de estos materiales, se preparan polvos de pequeño tamaño y se utilizan como ionómeros, obteniendo resultados positivos pese a las malas dispersiones

[71]. Los ionómeros alcalinos, al igual que ocurre con las membranas, están siendo fuertemente estudiados y deben de alcanzar un mayor desarrollo para conseguir que este tipo de pilas de combustible sea competitivo con respecto a las PEMFC tradicionales de intercambio protónico.

Otro de los componentes de la capa catalítica es el material que actúa como soporte del catalizador. Este no es imprescindible, ya que hay estudios con catalizadores sin soportar, pero, en la actualidad, la práctica totalidad de los catalizadores se encuentran soportados sobre diferentes materiales, ya que aportan estabilidad y aumentan su actividad. Las propiedades fundamentales que ha de tener un soporte son: una alta área superficial, normalmente conseguida por una estructura porosa, aumentando así la zona de contacto entre los reactivos y el catalizador; alta conductividad eléctrica, capaz de trasladar los electrones desde o hacia el catalizador con escasas pérdidas; buena interacción con el catalizador, para evitar su aglomeración; buen control del agua, para evitar encharcamientos; alta resistencia a la corrosión; y condiciones para permitir la recuperación del catalizador tras su uso [72]. La función de los soportes es fundamental en la actividad, durabilidad y coste de los materiales catalíticos, siendo una de las partes más importantes para el desarrollo de las PEMFC.

Los tipos de soportes utilizados pueden separarse en dos grandes grupos: los basados en materiales carbonosos, y los no carbonosos, normalmente basados en óxidos o carburos inorgánicos y en menor medida en polímeros conductores o materiales híbridos.

Normalmente, los soportes basados en negros de humo con alta conductividad, como Vulcan XC-72R (Cabot Corp.), Shawinigan (Chevron) o Ketjen Black (AkzoNobel), son los más usados debido a su alta área superficial, asegurando una gran superficie a las reacciones electroquímicas. Además de estos negros de humo, dentro de los soportes basados en materiales carbonosos, se encuentran los soportes basados en nanotubos de carbono (CNT) [73] y nanofibras de carbono (CNF) [74]. El material más utilizado de entre todos estos, además del negro de humo, es el basado en CNTs, tanto de pared sencilla (SWCNT) [75] como de pared múltiple

(MWCNT) [76], siendo estas últimas más baratas y, por tanto, más interesantes para las aplicaciones en pila de combustible. Asimismo, para mejorar sus prestaciones como soporte catalítico, es común que se proceda a modificar su estructura funcionalizando su superficie, añadiendo así grupos en los que el catalizador pueda anclarse con mayor facilidad y haciendo que el contacto sea más íntimo, incluso mejorando la actividad de los catalizadores [77] o la tolerancia a ciertos venenos como el CO [78].

Las prestaciones de los soportes carbonosos mostrados anteriormente son muy positivas y supusieron un gran avance en las pilas de combustible, pero cuentan con una desventaja: la corrosión del carbono, que supone un problema sobre todo a largos tiempos de operación [79]. Debido a este inconveniente se estudian otros materiales que son inertes y no sufren corrosión. Así, los óxidos y carburos de materiales inorgánicos son los más desarrollados. Los óxidos más estudiados en la actualidad son el TiO_2 [80] y el WO_3 [81], por su buena estabilidad electroquímica. Entre los carburos los más estudiados son los de wolframio [82]. Todos estos materiales están siendo muy investigados en la actualidad, ya que, debido a sus propiedades electrónicas, pueden ser usados como soportes y co-catalizadores del Pt al mismo tiempo. Tanto los óxidos como los carburos tienen una desventaja importante con respecto a los soportes basados en carbono, debido a su peor conductividad electrónica, propiedad fundamental para su aplicación.

En los últimos años se han probado soportes híbridos con partes carbonosas y partes no carbonosas. Un ejemplo de esto es el llevado a cabo por Bashyam y Zelenay [83], uniendo carbono y polipirrol como soporte para un catalizador de Co y experimentando una mejora de varios órdenes de magnitud en su actividad en monocelda. Basados en un soporte similar se hallaron también importantes mejoras, debidas sobre todo a la buena dispersión del catalizador en este soporte, en una DMFC a tiempos medios de operación [84]. Estos resultados demuestran que una mejora en el soporte puede suponer un gran avance en la actividad de la pila de combustible y que una buena dispersión del catalizador es capital para evitar la rápida aglomeración y la pérdida de superficie activa del material catalítico.

Uno de los principales componentes de una pila de combustible son los catalizadores. Estos son los encargados de llevar a cabo las reacciones de oxidación y reducción de los reactivos, a la mayor velocidad posible, para aportar electrones al circuito externo de la pila. El material utilizado tanto como material anódico como catódico para la pila tradicional con H_2 como combustible es el Pt. Este material presenta una serie de inconvenientes, siendo el principal su elevado precio, cuadruplicándose en los últimos 20 años, pasando de $14 \$\cdot g^{-1}$ a un valor actual de aproximadamente $53 \$\cdot g^{-1}$ y llegando a tener valores en 2008 superiores a los $71 \$\cdot g^{-1}$. Para resolver este problema se estudian diferentes posibilidades: por un lado, buscar co-catalizadores que, aleados con Pt, mantengan buena actividad y permitan decrecer la cantidad de catalizador en la MEA; por otro, utilizar directamente catalizadores sin Pt con buena actividad.

Por lo que respecta al ánodo, el Pt presenta un inconveniente añadido. Si el H_2 tiene cierta contaminación con CO, muy probable debido al proceso de obtención a partir de CH_4 , envenenará fácilmente el catalizador evitando así su buen funcionamiento. Es por eso que, si se utiliza combustible proveniente de reformado de metano, deben de usarse catalizadores diferentes al Pt o aleaciones que eviten la adsorción del CO sobre la superficie catalítica. Por lo demás, la cinética de reacción del H_2 puro en medio ácido es muy rápida, por lo que los estudios de investigación se centran en bajar la carga metálica en el ánodo o, como alternativa, desarrollar materiales más baratos no basados en Pt. En lo relativo al cambio en la carga metálica se pasó de los $35 mg_{Pt}\cdot cm^{-2}$ en 1960 con el proyecto Gemini [4] a cargas de tan solo $0.03 mg_{Pt}\cdot cm^{-2}$ (1993) [85] sin sufrir grandes cambios en la eficiencia de los dispositivos.

Cuando el H_2 con el que se cuenta procede de reformado de metano u otro proceso en que pueda encontrarse CO en su composición, han de utilizarse otros materiales distintos del Pt puro. En esos casos se trata de alea el Pt con otros materiales capaces de evitar el envenenamiento por CO o, incluso, de usar soportes diferentes al negro de humo capaces de lo mismo. Los catalizadores más estudiados son los que contienen Ru como co-catalizador [86], aunque también se estudian otros con Sn [87] y Mo [88]

capaces, todos ellos, de generar especies oxigenadas y, por tanto, aptos para evitar la adsorción del CO sobre el Pt. En lo que respecta a los soportes, estudios recientes indican la posibilidad de usar MWCNTs en lugar de carbono Vulcan[®], disminuyendo el envenenamiento y aumentando la durabilidad del catalizador [78]. La investigación de otros catalizadores diferentes al Pt para la oxidación del H₂ todavía se encuentra poco explorada, siendo metales como el Ir [89] o el Pd [90] los más valorados, debido también a su posible buena tolerancia al CO.

Cuando se utiliza metanol como combustible los materiales anódicos varían con respecto a los anteriormente descritos. La reacción de oxidación de metanol está mucho más impedida cinéticamente de lo que lo estaba la de reducción de H₂. Además, al utilizar como catalizador solo Pt, se produce un recubrimiento de su superficie a causa de la generación de CO y otros intermedios de reacción. Es por esto por lo que es necesario incorporar otros co-catalizadores, haciendo que el Pt sea capaz de evitar este fenómeno. El catalizador estándar como ánodo de DMFC es el PtRu, pero sigue presentando cinéticas muy lentas. Para mejorar la actividad del catalizador, se buscan nuevos catalizadores y soportes capaces de aumentar la eficiencia y velocidad de la oxidación de metanol. Por un lado se estudian catalizadores basados en Pt, como el trimetálico PtRuPd [91] o el bimetálico PtNi [92], con muy buenas actividades. También se prueba el catalizador estándar de PtRu sobre soportes, como los MWCNT funcionalizados [77]; o formando estructuras diferentes, como nanohilos [93], aumentando su dispersión y área superficial y consiguiendo actividades mejores. Por último, se trata de buscar catalizadores basados en otros compuestos diferentes del Pt más económicos como el Cu/ZnO [94].

Como se ha comentado previamente, el mayor inconveniente de las PEMFC en medio ácido se debe a la baja cinética de reacción del O₂. El catalizador usado de manera estándar es el Pt, pero presenta baja actividad y se puede afirmar que es el factor limitante de la reacción total de la pila de combustible. Para mejorar la actividad se estudian las aleaciones de Pt con otros metales. Los que presentan mejores actividades son los aleados con Co [95] o Fe [96] como co-catalizadores, consiguiendo mejoras considerables.

Además, como ocurría en el caso de los catalizadores anódicos, los nuevos soportes y nuevas estructuras, como los nanohilos [75], dan lugar a catalizadores con cinéticas más rápidas y pueden unirse a las aleaciones anteriormente descritas con el fin de tener mejores resultados. Cuando el combustible es metanol en lugar de H_2 , el material catódico sufre, además, otro inconveniente, ya que el paso de metanol desde el ánodo hacia el cátodo obliga a buscar nuevos materiales catalíticos tolerantes a su presencia. El metanol u otras especies intermedias, que pasan a través de la membrana al cátodo desde el ánodo, pueden adsorberse sobre el catalizador catódico impidiendo su correcto funcionamiento. Es por ello que se deben de utilizar otros catalizadores capaces de evitar la oxidación del metanol y, por tanto, que no exista competencia entre esta reacción y la de reducción de oxígeno. Los materiales más estudiados para estas aplicaciones son las aleaciones metálicas basadas en Pt, con el Pd [97] o Ru [84] como co-catalizadores. La presencia de estos materiales junto al Pt consigue que el metanol no sea adsorbido sobre la superficie de Pt y no entre en competición con el O_2 , haciendo así que la actividad y durabilidad del catalizador sea óptima. Aprovechando las cualidades de los co-catalizadores que aportan mayor actividad a la ORR y aquellos que permiten mayor tolerancia al metanol, se sintetizan catalizadores trimetálicos, como el PtCoRu/C, capaz de aumentar la actividad con respecto al Pt/C a la vez que aumenta en gran medida la tolerancia al metanol en el medio [98].

En el caso de trabajo en medio alcalino, las cinéticas de reacción la ORR y la MOR son más rápidas, pudiéndose utilizar otros catalizadores más baratos u otras aleaciones más convenientes para las reacciones que se llevan a cabo. En el estudio de la oxidación de hidrógeno, el catalizador más estudiado es el Pt [99], aunque también se realizan ensayos con Au [100] como catalizador principal. Como material anódico con metanol como combustible, se empezó estudiando el Pt como catalizador principal, aleándolo con otros materiales como el Ru [101] o Pd [102]. Actualmente se buscan nuevos catalizadores con materiales no nobles que aporten buenas actividades, como el Ni [103]. Además de todos estos trabajos, la reacción más estudiada en las pilas de combustible de membrana intercambiadora de aniones es la de reducción de oxígeno, ya que es la que presenta una mayor

ventaja respecto a los resultados en medio ácido. La rápida cinética de reacción del O_2 en este medio es la principal causa del intento de cambio a estos dispositivos y es por lo que el estudio es más intensivo. Primero, se realizó un estudio de catalizadores de Pt, mejorando los resultados obtenidos para medio ácido [104] y, posteriormente, se buscaron aleaciones capaces de mejorar la actividad con Pd [105] como co-catalizador. Con la intención de abaratar los costes de los catalizadores, y dado la buena cinética de la ORR, se utilizan otros catalizadores basados en otros materiales, como Fe [106] o, incluso, MnO_2 [107], convirtiéndose en uno de los estándares de esta clase de cátodos en los últimos tiempos.

1.4 Pilas de combustible de alimentación directa de metanol (DMFC)

Las pilas de combustible de alimentación directa de metanol son un tipo especial de PEMFC cuya principal diferencia es el combustible utilizado, ya que, en este caso, es una disolución acuosa de metanol sin ningún paso previo de reformado. Éstas operan a temperaturas ligeramente superiores a las de la pilas PEMFC. El uso de metanol como combustible se presenta como una opción atractiva porque se puede obtener a partir de biomasa [108]. Además, presenta la ventaja de tener una elevada energía específica ($173.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ vs $57.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ H}_2$ [109]) y de que la actual infraestructura para el abastecimiento de combustible puede adaptarse al metanol. El hecho de que la electrooxidación del metanol se lleve a cabo de manera directa hace que se diferencie de otros dispositivos en los cuales se requiere un reformador capaz de convertir el combustible en un gas enriquecido en H_2 para su uso [110].

La principal estrategia para evitar los problemas derivados del empleo de hidrógeno es la encaminada a reducir los costes de producción y distribución dentro de los sectores de transporte y generadores portátiles. Por ello, el empleo de metanol como combustible surge como una posibilidad muy interesante, debido a su gran disponibilidad, fácil manejo y diseño relativamente sencillo de dispositivos alimentados con este combustible

[111]. Entre estas ventajas, la más relevante es la debida al almacenamiento del combustible, el cual no supone ninguna complicación en el caso del metanol en fase líquida a diferencia de lo que ocurre en el caso del H_2 para el que se usan diferentes técnicas para su almacenamiento: en forma gaseosa dentro de balas, lo cual supone un recipiente muy pesado para muy poca relación de masa de combustible en su interior; en forma licuada a muy bajas temperaturas, con el correspondiente gasto energético para alcanzarlas y mantenerlas; o mediante la formación de hidruros metálicos, sólidos que alojan en su estructura el H_2 y son capaces de absorberlo o desorberlo. Esta última tecnología se encuentra en fase de investigación, con resultados todavía poco aplicables.

Las dos principales desventajas de esta tecnología son: la lenta cinética de reacción de la oxidación del metanol, varios órdenes de magnitud menor que la de oxidación de hidrógeno [112]; y los problemas derivados del crossover de metanol, el paso de combustible desde el ánodo hacia el cátodo a través de la membrana polimérica [113]. El crossover de metanol es una de las principales cuestiones a tratar en las DMFCs, ya que es el principal responsable de la gran pérdida de rendimiento de estos dispositivos. Por un lado se crea un potencial mixto en el cátodo, debido a la mezcla del oxígeno y el metanol, por el cual decrece fuertemente el voltaje de la celda. La diferencia de potencial teórica de una pila con metanol y O_2 enfrentados varía al enfrentar el metanol con una mezcla de O_2 y metanol, decreciendo fuertemente y perjudicando radicalmente el funcionamiento del dispositivo. Por otro lado, la presencia de metanol en el cátodo provoca la competencia, entre el proceso de reducción de oxígeno, propio del cátodo, y el de oxidación de metanol. Esta competencia implica un grave problema, ya que el material catalítico adsorbe el metanol u otras especies intermedias de la reacción sobre su superficie, impidiendo la correcta reacción de reducción de O_2 y haciendo que la pérdida de actividad catódica sea muy importante. El crossover se lleva a cabo a través de la membrana, por lo que conseguir una baja permeabilidad es importante, pero pese a ello las membranas estándares para medio ácido de Nafion[®] no presentan buenas propiedades. Además, en el caso de membranas de intercambio protónico, el efecto se ve incrementado por el proceso de arrastre electroosmótico, provocado por el

paso de los protones a través de la membrana desde el ánodo, facilitando también el paso de las moléculas de metanol [114]. La manera más habitual para intentar detener en parte este fenómeno es mediante membranas con mayores espesores, lo que resulta a su vez un inconveniente al hacer aumentar la resistividad iónica de las mismas, bajando a su vez la actividad. Por todo esto, para desarrollar el cambio tecnológico que haga competitivos estos dispositivos, es necesaria la formulación de electrocatalizadores capaces de producir bajos sobrepotenciales anódicos y que requieran menor cantidad de platino, así como reducir la necesidad de hidratación de la membrana polimérica, a fin de poder trabajar a temperaturas más elevadas, pero evitando pérdidas de combustible debidas al crossover.

Las DMFCs se pueden diferenciar en dos grandes tipos dependiendo de su configuración, activas y pasivas. Las DMFCs activas operan con la ayuda de un sistema externo, como una bomba, para suministrar el metanol al ánodo y/o un soplador que inyecte el aire o el O_2 al cátodo. Sin embargo, el sistema pasivo no dispone de ningún elemento externo que suministre los reactivos a la pila de combustible, sino que el metanol se encuentra en un reservorio directamente en contacto con el ánodo y el aire entra de manera convencional, a presión atmosférica a la zona catódica. Los sistemas de DMFCs activas suelen presentar mejores rendimiento, son más fiables y permiten controlar ciertos aspectos, como la temperatura del sistema, la concentración del metanol o su flujo, con mayor precisión. Las DMFCs pasivas presentan un diseño más sencillo y compacto, haciendo que ocupen poco espacio, lo que supone una gran ventaja al disminuir su coste y aumentar su aplicabilidad para dispositivos portátiles con respecto a las activas. Por todo ello, es por lo que las DMFCs pasivas son las más usadas por las tecnologías portátiles, mientras que, para aplicaciones con más requerimientos en corriente y potencia, y normalmente estacionarias, se utilizan las DMFCs activas aportando mejores prestaciones [115].

En cuanto al combustible utilizado, en el caso de los sistemas activos, se suelen usar disoluciones acuosas no muy concentradas en metanol, mientras que en las pasivas se suelen utilizar concentraciones mayores, intentando incrementar el rendimiento de los dispositivos. Esto supone una

desventaja, ya que al aumentar la concentración también acrecenta el crossover de metanol y hay una pérdida progresiva de eficiencia. Para paliar este problema, consiguiendo además una mejora en el rendimiento de las pilas de combustible pasivas, se suele utilizar el metanol en forma de gas, por lo que se somete a un precalentamiento previo a la entrada en el ánodo, favoreciendo así tanto la cinética de la reacción con la temperatura, como la difusión del reactivo en el ánodo al encontrarse en estado gaseoso. Mediante este método se parte de un metanol casi puro que, al pasar a estado gaseoso, penetra en los canales de entrada del ánodo y se condensa, con el agua incorporada en otro reservorio separado, en una disolución más diluida y más apta para su uso en DMFC. Según estudios realizados con estos sistemas, la mejora con respecto a los dispositivos pasivos con metanol en fase líquida es del 50% en densidad de energía, alcanzando valores de densidad de potencia máxima de $36 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ [116].

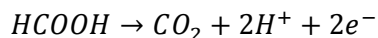
Este tipo de DMFCs pasivas con precalentamiento requiere cierto aporte energético para ponerse en marcha y mantener la temperatura para la vaporización del metanol. Por esto, se investigan en la actualidad otras posibilidades de utilizar dispositivos pasivos en fase gas sin necesidad de aporte energético. Esto se consigue a partir del uso de membranas de pervaporación, utilizadas frecuentemente para la separación de líquidos, capaces de transformar el metanol de la fase acuosa a la gaseosa y teniendo así una DMFC completamente pasiva sin aporte externo. Este tipo de dispositivos presenta inconvenientes debido a que el proceso de pervaporación es lento y puede sufrir diversos problemas, como la condensación del agua en la superficie de la membrana, formando una capa de agua y reduciendo la difusión del gas a través de la misma. Se utilizan diferentes membranas de pervaporación, destacando las de Nafion[®] 117, con valores muy prometedoras en DMFC con densidad de potencia máxima de $34 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ [117], y membranas basadas en polidimetilsiloxano (PDMS), con densidad de potencia máxima de $18 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ [118]. Este tipo de dispositivos y sus aplicaciones derivadas son fruto de estudio en la actualidad centrándose en el campo de las aplicaciones portátiles y con requerimientos bajos en potencia.

1.4.1 Reacciones electroquímicas de las DMFC

Como se ha mostrado previamente, las DMFCs son pilas de combustibles caracterizadas por estar basadas en dos reacciones fundamentales con lentas cinéticas de reacción, en medio ácido, pero alta energía específica con intercambio de 6 electrones en el proceso.

a) *Reacción de oxidación del metanol (MOR)*

A pesar de que en la reacción global anódica de una pila de combustible en medio ácido se habla de una transformación total del metanol en CO_2 , H_2O y electrones, esto no ocurre de esta manera. Esta reacción es muy compleja y de cinética lenta, pasando por diversas etapas y especies intermedias. Las especies que se forman en el proceso son formaldehído y ácido fórmico [119]:



En cualquier caso, es altamente improbable que la transferencia de seis electrones ocurra simultáneamente, con lo cual la reacción de oxidación de metanol implica la adsorción de dicho alcohol seguida de una serie de pasos de desprotonación y oxidación. De los metales puros, una superficie limpia de platino es, con diferencia, el catalizador que presenta mayor actividad y estabilidad en medios ácidos para la oxidación de metanol [120]. Durante el proceso electrocatalítico, el Pt disocia el enlace C-H y facilita la reacción de los intermedios, producidos con especies que contengan oxígeno, para formar CO_2 , aunque estos procesos ocurren en distintas regiones de potencial. Inicialmente, la adsorción de metanol requiere de varios átomos próximos de platino superficial, así como que ocurra el desplazamiento de átomos de H adsorbidos ($-\text{H}_{\text{ads}}$) por el alcohol. Este fenómeno sucede en la proximidad de 0.2 V vs. NHE, potencial al cual la superficie metálica comienza a presentar posiciones libres de $-\text{H}_{\text{ads}}$. Un segundo proceso requiere la disociación de agua, que será la fuente de oxígeno en la reacción y

que, en la superficie catalítica, sólo es posible a potenciales mayores de 0.40-0.45 V vs. NHE. Aun así no se produce la completa oxidación del metanol a CO_2 hasta potenciales cercanos a 0.70 V.

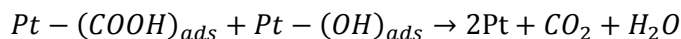
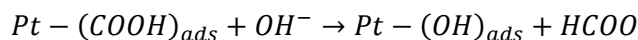
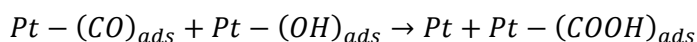
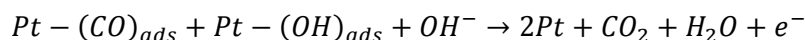
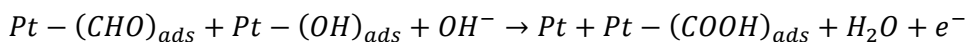
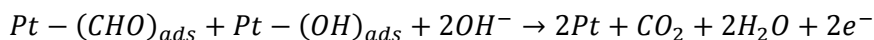
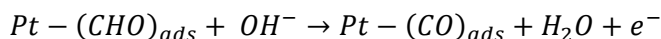
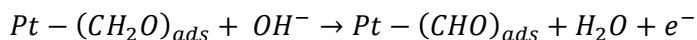
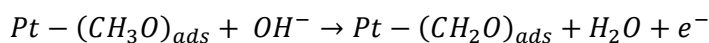
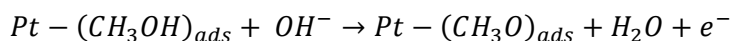
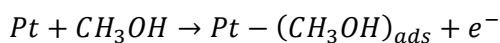
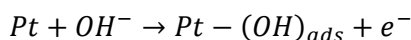
Los procesos clave en el mecanismo de reacción anódico en una DMFC son la electrosorción de metanol y adsorción de especies oxigenadas, que conducen a la formación de Pt-CO y posterior oxidación a CO_2 a través de un intermedio Pt-OH. Tanto el CO producido por la desprotonación sucesiva de metanol como las diferentes especies producidas y liberadas durante el transcurso de la electrocatálisis (formaldehído, ácido fórmico, formiato de metilo) se adsorben sobre la superficie de Pt, inhibiendo la adsorción de nuevas moléculas de metanol y provocando, por tanto, la disminución en la eficiencia de consumo del alcohol, así como de la pila de combustible. La eliminación del CO_{ads} de la superficie de platino es un proceso relativamente lento, pudiendo oxidarse por un aumento de la temperatura de reacción o bien a un mayor sobrepotencial de trabajo. Sin embargo, estos procesos conducen a la degradación de la membrana polimérica o a favorecer la permeabilidad al metanol de la misma hacia el cátodo. La estrategia más efectiva para evitar el envenenamiento del platino por CO es recurrir a la presencia de elementos metálicos de transición: Ru, W, Sn o Ni [121]. El mecanismo por el cual este promotor mejora la reacción de oxidación de metanol es todavía un tema controvertido. Principalmente existen tres hipótesis al respecto: (1) mediante un efecto ligando por el cual el elemento incorporado modifica las propiedades electrónicas del sustrato debilitando el enlace Pt- CO_{ads} , (2) debido al bloqueo que provoca el nuevo elemento evitando la formación de las especies adsorbidas, y (3) mediante un mecanismo bifuncional por el cual el nuevo elemento es capaz de adsorber radicales oxígeno o hidroxilo acelerando la oxidación del CO_{ads} a CO_2 . Es muy probable que el papel que desempeña el elemento metálico añadido al Pt sea una combinación de efectos bifuncional y electrónico, esto es, adsorber especies $-\text{OH}_{\text{ads}}$ superficiales a bajos potenciales y disminuir la fortaleza de enlace Pt- CO_{ads} procedente de los intermedios reactivos de metanol, produciéndose la evolución a CO_2 y originando lugares libres para la adsorción de nuevas moléculas de metanol.

Como anteriormente se ha comentado, el catalizador estándar más utilizado para la oxidación de metanol es el compuesto por una aleación de PtRu soportado sobre un sustrato carbonoso. El proceso de quimisorción de metanol sobre rutenio es significativamente más lento que sobre platino, debido principalmente a que las posiciones de Ru se recubren con grupos -OH_{ads} a causa de su alta energía de quimisorción, inhibiendo la adsorción de metanol, aunque puede favorecerse a temperaturas entre 90-130 °C.

En los sistemas bimetalicos PtRu, los pasos de deshidrogenación de metanol y quimisorción de los intermedios de la reacción ocurren, de forma específica, en las posiciones de Pt a valores de potencial superiores a 0.2 V vs. NHE mientras que, a menores potenciales, se produce la descarga de agua en los sitios ocupados por Ru. La energía de activación de la molécula de metanol en electrocatalizadores PtRu necesita entre 39.3 y 41.6 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, valor muy similar a los 41 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ que presenta la superficie de platino [122]. Sin embargo, la electrooxidación de $\text{Pt-CO}_{\text{ads}}$ a CO_2 en este sistema bimetalico se produce a potenciales inferiores (~ 0.5 V) a los de aquellos compuestos únicamente por Pt, donde el mismo proceso tiene lugar a potenciales próximos a 0.8 V [123], ofreciendo un catalizador más eficiente para la electrooxidación del CO_{ads} que se produce durante la electrooxidación de metanol y que atiende a un mecanismo bifuncional, cuyo paso final consiste en la reacción entre las especies Ru-OH formadas y el CO adsorbido sobre posiciones vecinas de Pt, evolucionando a CO_2 .

La velocidad de reacción no está sólo dirigida a través de un mecanismo bifuncional, sino que, como se apuntaba anteriormente, existe también una variación de los efectos electrónicos que suceden a expensas de la interacción entre Pt y Ru, donde el rutenio induce la debilitación del enlace Pt-C provocando una retrodonación electrónica del platino hacia los orbitales π^* del CO_{ads} , lo que posibilita, en último término, el ataque nucleofílico del -OH adsorbido en la superficie del rutenio a las posiciones próximas de Pt- CO_{ads} [123]. Mediante la unión de ambos mecanismos el PtRu consigue mejorar fuertemente las prestaciones del Pt puro para la oxidación de metanol, consiguiendo así ser uno de los catalizadores más interesantes como catalizador anódico de las DMFC en medio ácido.

Si se hace ahora énfasis en el proceso de oxidación de metanol en medio alcalino, los procesos que se llevarán a cabo serán diferentes. En primer lugar, ahora no se tratará de generar H^+ sino H_2O y, además, se contará con la participación de la molécula OH^- proveniente del cátodo. Al igual que en el caso anterior en medio ácido el proceso de oxidación es complejo y requiere de varios pasos para llegar a la oxidación total del metanol. Si partimos como en el caso anterior de un catalizador de Pt las reacciones que se llevarán a cabo serán [124]:

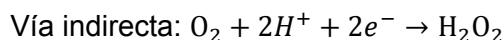
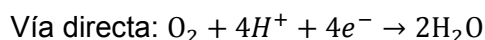


Al igual que ocurría para el medio ácido, en este caso también se utilizan catalizadores de Pt aleados con otros metales como el Ru, Mo o Sn. Sin embargo, la función de estos materiales no genera tantas diferencias como anteriormente. Esto se debe a que la presencia de OH^- en el medio permite oxidar más fácilmente el CO_{ads} , sin la necesidad de tener un material co-catalítico que lo lleve a cabo. Pese a todo, los catalizadores bimetálicos son capaces de modificar los potenciales de oxidación hacia valores más negativos, mostrando mejores propiedades que el Pt puro. Las mejoras

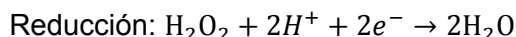
presentes en las cinéticas de reacción dan lugar a la utilización de otros catalizadores, entre los que destaca la sustitución del Pt por Pd, tanto en estado puro como aleado, y que está siendo estudiado últimamente [102].

b) Reacción de reducción de oxígeno (ORR)

Esta también tiene una lenta cinética, aunque mayor que la MOR, en medio ácido. Existen descritos dos caminos diferentes para la reacción de reducción de oxígeno: uno pone en juego cuatro electrones (vía directa) y, el otro, dos (vía indirecta) [125]:



A partir de la vía indirecta, la reacción puede continuar mediante reducción o mediante una descomposición química:



La vía deseable para la ORR es la vía directa, ya que participan 4 electrones en el proceso y, por tanto, la eficiencia faradaica es mayor; además, no se forma peróxido de hidrógeno en el proceso, el cual es perjudicial para la membrana electrolítica. La diferencia para que se lleve a cabo un tipo de mecanismo u otro se debe al tipo de adsorción de O_2 sobre la superficie catalítica. Como se muestra en la Figura 11, existen tres modelos diferentes postulados para la adsorción: el de Griffiths, el de Pauling y el modelo de puente. El modelo de Griffiths parte de un enlace entre un átomo del catalizador y dos átomos de oxígeno directamente ligados al catalizador. El modelo de puente es un sistema similar pero enlazando a partir de dos átomos del catalizador. Estos dos enlaces se comportan de manera parecida, capaces de llegar ambos a la reducción total con 4 electrones. La única diferencia que presentan es que el O_2 se adsorbe sobre un único átomo metálico en el modelo de Griffiths, mientras que en el puente ocupa dos átomos de catalizador en la reacción. El modelo de Pauling se da cuando un átomo de la superficie catalítica se encuentra enlazado con un O y este, a su

vez, con otro O. De acuerdo con las investigaciones llevadas a cabo por Yeager [126], una vez que el oxígeno se adsorbe siguiendo el modelo de Pauling, el enlace O-O permanece casi inalterado, favoreciendo la formación de H_2O_2 . Sin embargo, la adsorción siguiendo los modelos de Griffiths y el modelo puente provoca que el enlace O-O se estire y, por tanto, facilita la descomposición de la molécula de O_2 , favoreciéndose la reducción mediante 4 electrones.

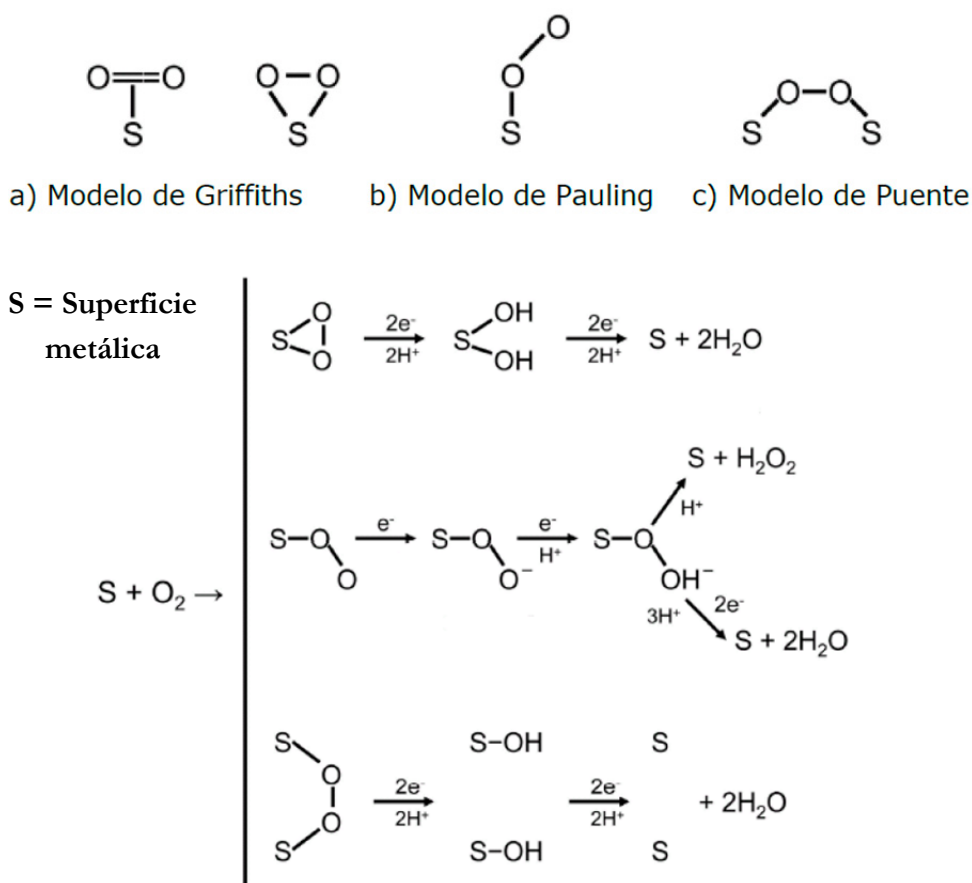


Figura 11. Esquema de los diferentes modelos de adsorción de O_2 sobre la superficie del catalizador y sus posibles mecanismos de reacción para la ORR [127]

Además de todo lo descrito previamente para la ORR, en el caso de una DMFC, el funcionamiento del proceso tiene una complicación añadida. Debido al mencionado crossover, parte del metanol u otras especies intermedias de la MOR llegan al cátodo, interfiriendo en la reacción. El grave

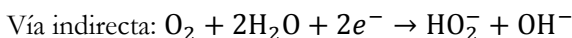
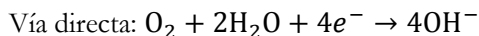
problema que se genera es debido a la competencia en las reacciones de estas especies con la del propio O_2 en la superficie del material catalítico, junto con la creación de un potencial mixto en el cátodo. El metanol en presencia de O_2 consigue que su potencial de oxidación inicie antes debido a un efecto indirecto del O_2 , oxidando más rápidamente los intermedios de la reacción pero sufriendo una caída a partir de 0.7 V, ya que compite con la ORR. Además, cuando se produce la MOR en presencia de O_2 , se incrementa la formación de sustancias provenientes de oxidaciones incompletas, como el ácido fórmico o el formaldehído, debido a la adsorción de especies de oxígeno en el catalizador, desestabilizando a los intermedios adsorbidos y reduciendo la probabilidad de su completa oxidación. Esto genera aún más especies intermedias, que influirán a su vez en la ORR. Asimismo, la ORR bajo presencia de metanol y sus intermedios también se ve fuertemente afectada, haciendo que la formación del H_2O_2 no empiece hasta potenciales menores de 0.2 V. Esto se debe a que se bloquea la superficie catalítica con los intermedios de reacción del metanol, los cuales consiguen oxidarse a esos potenciales liberando el catalizador y permitiendo la correcta reacción de reducción del O_2 . A diferencias de potencial menores a 0.8 V, la presencia de metanol induce un incremento en el consumo de O_2 , debido a que se produce un cambio en la difusión y la cinética del O_2 [128]. Estas variaciones se verán incrementadas cuanto mayor sea la concentración de metanol en el cátodo, pudiendo llegar a producir grandes variaciones. Además, el cátodo bajo presencia de metanol tiene un potencial mixto generado a partir de ambos reactivos y que supondrá una variación importante del potencial a circuito abierto de la DMFC, pudiendo provocar importantes variaciones a concentraciones altas de metanol. Por todo esto, la presencia de metanol supone un significativo impedimento para la ORR y es muy importante la búsqueda de catalizadores tolerantes al metanol, capaces de evitar la adsorción de las distintas especies sobre la superficie catalítica oxidando rápidamente las especies intermedias, sobre todo el CO, que generan importantes pérdidas de superficie activa del material catalítico.

Los electrocatalizadores Pt/C son actualmente los más utilizados como cátodos en DMFC, debido a su elevada actividad intrínseca y estabilidad en medio ácido. Sin embargo, se hace necesario desarrollar materiales más

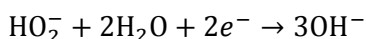
activos, selectivos, baratos y, sobre todo, con mayor tolerancia al metanol para la reducción de oxígeno. Para ello pueden seguirse diferentes vías. Una de ellas consiste en aumentar la utilización del Pt por medio de una mayor dispersión en el soporte carbonoso. Esto puede llevarse a cabo funcionalizando el soporte con el fin de crear así sitios preferenciales para el anclaje de las nanopartículas metálicas. Otro método consiste en alejar el Pt con diferentes elementos de transición que provoquen un aumento de la actividad electrocatalítica de la reacción y, a la vez, aumente la tolerancia a la presencia de metanol en el medio. En la actualidad se estudian catalizadores con aleaciones con cierto nivel de oxidación, capaces de inhibir el catalizador para la adsorción de las especies, principalmente CO, dañinas para el buen funcionamiento del cátodo. Entre los materiales estudiados para este tipo de aplicación destacan aleaciones de Bi [129] y Ru [84], ya que otras aproximaciones que incluían catalizadores basados en elementos calcógenos sin metales nobles, o catalizadores basados en macrociclos de metales de transición, no cumplen los criterios mínimos de actividad en la ORR a pesar de presentar una buena tolerancia al metanol.

El tamaño de las nanopartículas metálicas es también un parámetro muy importante en la ORR. Se ha comprobado que los catalizadores con tamaño de partículas comprendido entre los 3.5 y los 5.5 nm [130] tienen una actividad máxima en la ORR. Los cristales que poseen diámetros menores presentan bajas reactividades. La actividad de los electrocatalizadores base Pt en la reacción de reducción de oxígeno está impedida por la formación irreversible de una capa de óxidos de platino, debido a que ambos procesos transcurren a potenciales más positivos que 0.75V. La adsorción de esa capa de óxidos es más fuerte sobre las partículas de Pt que poseen un tamaño muy pequeño ($< 2\text{nm}$) [131]. En realidad, la oxofilicidad de las partículas de platino aumenta al disminuir el tamaño de partícula, lo cual se debe a que estas partículas tan pequeñas poseen un número suficiente de sitios de baja coordinación que provocan la formación de fuertes enlaces Pt-OH que cubren la superficie del catalizador [132].

En el caso de la ORR en medio alcalino los mecanismos de reacción son similares a los mostrados previamente. Al igual que anteriormente la reducción de O_2 puede llevarse a cabo por dos vías, la directa y la indirecta:



Al igual que anteriormente, también se puede seguir la oxidación de la especie intermedia HO_2^- , requiriendo más electrones y produciendo más iones hidroxilo:



En cuanto a los procesos de adsorción sobre la superficie catalítica y el comportamiento en función de los diversos mecanismos, el comportamiento en medio alcalino es igual al medio ácido, siendo los modelos de Griffiths y puente los que favorecen la vía directa de 4 electrones y los enlaces tipo Pauling los que favorecen la vía indirecta. El proceso global por la vía aniónica es más rápido, en general, que en medio ácido, mejorando el rendimiento de la reacción.

Al igual que en lo anteriormente expuesto, el material catódico de una DMFC presenta un problema añadido que es el crossover de metanol. En el caso de las pilas de combustible con membrana de intercambio aniónico este inconveniente es menos relevante que en el caso de las de intercambio protonico, ya que aquí el fenómeno de electroósmosis no favorece el paso del metanol. Además, las membranas suelen tener permeabilidades menores que las del Nafion®. Por otro lado, las cinéticas de reacción en el cátodo en medio alcalino son más rápidas con lo que el metanol que pueda cruzar no afectará en tan gran medida al rendimiento del dispositivo, también debido a la presencia continua de OH^- en el medio que permite la rápida oxidación de los intermedios de reacción, principalmente el CO a CO_2 , desorbiéndose de la superficie activa del catalizador y permitiendo continuar con la ORR. A pesar de todo, también se pueden mejorar los catalizadores con soportes más estables y aleaciones más efectivas, tanto para la ORR como tolerantes al metanol. Además del Pt como catalizador catódico de DMFC, también se

realizan estudios en materiales tan diversos como PtPd [105] o MnO_2 [133], encontrando altas actividades en cada uno de los casos. La ORR en medio alcalino presenta mejoras considerables con respecto al medio ácido, pudiendo permitir disminuir las cargas metálicas de los electrodos o el uso de materiales no nobles como catalizadores. Incluso en presencia de metanol, sus prestaciones siguen siendo buenas en comparación con el medio intercambiador de protones. Las DMFC en medio alcalino suponen un gran reto para el futuro, pudiendo alcanzar valores de potencia y corriente mucho mayores a los obtenidos hasta ahora con los medios ácidos.

1.4.2 Estado actual de las DMFC

Realizar un análisis pormenorizado de los diferentes estudios que se realizan en la actualidad acerca de las DMFCs con membrana intercambiadora protónica, intentando compararlos entre sí, es una labor complicada. Esto es debido a las múltiples variables que existen en el sistema: cargas metálicas de los electrodos; flujos, presiones y concentraciones de los reactivos; membranas y catalizadores diferentes, y al hecho de no existir un estándar con el que poder comparar todos los resultados. La simple variación de una de estas variables afectará en grandes cambios a la densidad de corriente y potencia, lo que dificulta la comparación entre diferentes trabajos. En lo referente a las cargas metálicas, por ejemplo, estas varían, tanto en ánodo como en cátodo, desde 1 hasta $7 \text{ mg}_{\text{cat}} \cdot \text{cm}^{-2}$, dependiendo de los trabajos, encontrando valores tan dispares como $26 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ [134] con $7 \text{ mg}_{\text{cat}} \cdot \text{cm}^{-2}$, $47 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ con $4 \text{ mg}_{\text{cat}} \cdot \text{cm}^{-2}$ [135] o $7 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ con $1 \text{ mg}_{\text{cat}} \cdot \text{cm}^{-2}$ [136] con catalizadores similares. La forma más correcta para realizar la comparación es utilizar datos realizados bajo las mismas condiciones, normalmente llevados a cabo por el mismo grupo, variando solamente algunas de las características: las conclusiones son más veraces y fácilmente extraíbles. Por ejemplo, para comparar materiales catalíticos anódicos o catódicos es recomendable hacerlo bajo las mismas premisas. Uno de los estudios característicos en las DMFC es el de catalizadores catódicos tolerantes al metanol, capaces de mejorar la actividad del estándar de Pt/C. Materiales basados en aleaciones como el PtAu o el PtPd consiguen incrementos en densidad de potencia del 50% y el 91%, respectivamente, con

respecto al Pt/C en similares condiciones [97]. En el caso del material anódico, simplemente cambiando el soporte del catalizador del Vulcan[®] tradicional a MWCNTs se puede apreciar una mejoría superior al 50% [77]. Otra de las variables fundamentales es la membrana utilizada, tanto por su composición como por su espesor. Dependiendo de la composición, se podrá incrementar la temperatura aumentando las cinéticas y, dependiendo del espesor, se llegará a diferentes compromisos entre la conductividad y la permeabilidad, obteniendo valores de densidad de potencia y corriente muy diferentes [137].

En el análisis de ensayos de durabilidad de las DMFCs, a todos los inconvenientes aludidos anteriormente para llevar a cabo las comparaciones hemos de sumar el del propio método de ensayo, que es diferente para cada una de las valoraciones realizadas. La realización de tests de larga duración para comprender la degradación de los materiales es fundamental para entender el funcionamiento de las DMFCs y sus componentes, así como para conocer su comportamiento en aplicación real. Mediante las pruebas a tiempos largos de operación, se pretende comparar diferentes elementos del dispositivo, así como analizar las causas de fallo del sistema. Se realizan diferentes ensayos a tiempos superiores a las 200 h con MEAs estándares de Pt/C y PtRu/C en cátodo y ánodo, respectivamente, con el fin de evaluar las causas de la degradación del sistema, a partir de diferentes técnicas entre las que la espectroscopía de impedancia electroquímica es la más relevante, concluyendo que la alta degradación del cátodo se debe al crossover de metanol [138]. En lo relativo al estudio de diferentes materiales se han llevado a cabo diferentes estudios con la finalidad de buscar elementos capaces de aumentar la durabilidad del sistema, ya sean diferentes soportes [139], catalizadores [98] o membranas [140], capaces de aumentar hasta en 5 veces la vida útil del dispositivo. En los últimos años, este tipo de estudios de larga duración está atrayendo mucho interés dado que es fundamental para la aplicabilidad de esta tecnología. Así, se realizan ensayos con diferentes métodos de degradación, usando voltametrías cíclicas como procedimiento de test acelerado [141], con perfiles de descarga similares a la aplicación real [142] o mediante corrientes fijas [143]. Entre los estudios realizados se encuentran ensayos de durabilidad de grandes stacks de 7 kW de potencia,

analizados durante más de 20 000 h con descargas similares a las requeridas por una aplicación real como una máquina elevadora [142], o de otros stacks menores, de 1 kW de potencia, en tiempos de operación superiores a las 3 000 h a la vez que se estudia la influencia de ciertas impurezas inorgánicas en el medio [144]. Asimismo, debido al estudio de nuevas membranas de intercambio protónico es fundamental su evaluación en condiciones de trabajo a largos tiempos por lo que se empiezan a desarrollar trabajos de durabilidad enfocados a la estabilidad de las diferentes membranas. Son ejemplo de ensayos de larga duración los que se realizan con membranas como las hidrocarbonadas (Polyfuel) durante más de 500 h [143], las basadas en PFA durante más de 2 000 h [140], las basadas en PVA modificado durante 130 h [145] o más recientemente las basadas en ETFE modificado con radiación γ con duraciones de 1 000 h [146]. Para el estudio de durabilidad de las DMFCs, además de las propias medidas de polarización se suelen realizar otras, entre las que destaca la espectroscopía de impedancia electroquímica. Este tipo de medidas permiten diferenciar los procesos que se están llevando a cabo en una pila de combustible y posibilitan diferenciar cada uno de los componentes y así evaluar los cambios que se producen con el tiempo de operación [147]. Como complemento, se realizan medidas ex situ previas y después de los estudios de durabilidad mediante diferentes técnicas, como microscopía electrónica de transmisión y barrido o difracción de rayos X.

Cuando se trata de analizar el estado actual de las DMFCs en medios de intercambio aniónicos, los problemas a los que se enfrenta uno son los mismos que en medio ácido. La principal diferencia que existe en este caso es que, al estar menos desarrollada la tecnología, el número de estudios es menor, pudiendo abarcarse con mayor facilidad. Además, a diferencia del medio ácido, no se cuenta con una membrana estándar como el Nafion[®], ya que las cinéticas de reacción anódicas y catódicas son algo mejores, el principal elemento a tener en cuenta es la membrana utilizada. Para las DMFCs la manera más eficiente de medir en monocelda es añadiendo una disolución de KOH junto a la disolución de combustible. Dos membranas sintetizadas por empresas, la AHA (Tokuyama) y la Morgane[®]-ADP (Solvay), son de las más estudiadas para sus aplicaciones como membranas de

intercambio protónico, pero muestran bajos rendimientos en DMFC, con valores máximos de densidad de potencia de tan solo 7 y 8 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente [148]. Usando una membrana de ETFE con grupos amonio injertados en su estructura y sin KOH en la disolución, se alcanzan valores ligeramente superiores a los de las membranas anteriores, de 9 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ [149], aunque continúan siendo demasiado bajos comparado con el sistema en medio ácido. La membrana que ha conseguido unas mejoras notables con respecto a las demás es la constituida por PBI y dopada con KOH durante cierta cantidad de días para aumentar la conductividad. Esta membrana cuenta con baja permeabilidad al paso de metanol a través de ella, favoreciendo el funcionamiento de la DMFC y llegando a obtener un máximo de densidad de potencia de 31 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ [150]. Dado el poco estudio realizado en DMFC en medio alcalino, este último resultado parece prometedor, siempre y cuando se consigan mejorar las membranas de intercambio aniónico así como incrementar la actividad de los catalizadores.

Por último, en lo relativo a los requerimientos institucionales para las DMFCs, el Department of Energy (DOE) de los Estados Unidos presentó una serie de metas a alcanzar para 2013. Estos objetivos se presentan para las DMFCs, dividiéndolos en tres grupos en función de su potencia máxima, es decir, dependiendo de los requerimientos de la aplicación que se lleve a cabo. Los rangos de aplicación se separan en dispositivos con potencias menores a 2 W, como cargadores portátiles; entre 2 y 25 W, como reproductores multimedia portátiles (tablets); y mayores de 25 W, como ordenadores portátiles. Los requerimientos más importantes expuestos son la potencia específica, la densidad de energía, el coste y la durabilidad de los dispositivos. En cuanto a la potencia específica esta debe de ser de 10 $\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$ en el caso de los dispositivos menores de 2 W y de 50 $\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$ para los dispositivos superiores a los 2 W. Para la densidad energética se requieren 300, 700 y 1000 $\text{Wh}\cdot\text{l}^{-1}$, para los dispositivo <2 W, entre 2-25 W y >25 W, respectivamente, y siendo l el volumen del combustible requerido. El coste de los dispositivos es otro de los requisitos indispensables para llegar a ser competitivos con las tecnologías ya existentes y se espera que sea de 50 $\text{\$}\cdot\text{W}^{-1}$ para los más pequeños y de 6 y 3 $\text{\$}\cdot\text{W}^{-1}$ para los dispositivos situados entre 2 y 25 W y los mayores de 25 W, respectivamente. Por último, en cuanto a los

objetivos en durabilidad todos los dispositivos deben de ser capaces de superar las 5000 h de uso independientemente de su potencia [151].

1.4.3 Aplicaciones de las DMFC

Como se expuso al inicio de la introducción el mundo actual se encuentra al comienzo de un gran cambio en lo que respecta al uso de la energía y de los combustibles. En la actualidad empiezan a abrirse multitud de alternativas energéticas tanto para producción estacionaria como para su uso en aplicaciones portátiles. Asimismo, la concienciación social e institucional existente debido a la intensificación del efecto invernadero y el cambio climático obliga a dar un giro radical en el tipo de tecnologías utilizadas para cada una de las aplicaciones existentes. Por todo esto, surgen nuevas propuestas capaces de resolver los problemas del futuro medioambiental del planeta, tanto a nivel climático, como de recursos, generando multitud de posibilidades y un nuevo escenario, donde la generación de energía distribuida desbanque en parte a la generación centralizada actual. En el ámbito de las aplicaciones estacionarias de generación energética, además de las tecnologías más habituales, eólicas y fotovoltaicas, se desarrollan otras como la térmica, tanto de torre central como cilindro-parabólica, o la de pilas de combustible, sobre todo con hidrógeno como combustible principal. En general, las pilas de combustible empleadas para este tipo de aplicaciones a gran escala en potencia se desarrollan a partir de tipos de pila de combustible con alta temperatura de operación como, MCFC o SOFCs, con importantes instalaciones en Estados Unidos o Países Bajos de potencias superiores a los 200 MW y desarrolladas por empresas como Fuel Cell Energy o Siemens-Westinghouse.

Entrando a valorar aplicaciones más acordes a las pilas de combustible de membrana polimérica, es en dispositivos con medias y bajas potencias en los que más se suelen utilizar. Dentro de estas aplicaciones, la que más destaca por su importancia actualmente es el coche eléctrico, presumiblemente uno de los avances más importantes del siglo XXI que permitirá el cambio de modelo de consumo energético en el campo de la automoción, donde hasta ahora el poder hegemónico lo poseen los derivados

del petróleo. Para este tipo de aplicaciones, son los dispositivos electroquímicos, como las pilas de combustible y las baterías, los que se postulan como los principales candidatos a potenciar esta tecnología. Las dos empresas que mejor definen estas dos vertientes en la actualidad son la empresa estadounidense Tesla Motors y la japonesa Toyota. La primera de ellas apuesta firmemente por el coche eléctrico basado en baterías de ion litio de hasta 85 kWh, presentando en el año 2012 su modelo S y en el 2013 el modelo X. Uno de los mayores inconvenientes de esta tecnología con baterías es la relacionada con su recarga, por lo que la propia Tesla Motors ha desarrollado dos tipos diferentes de estaciones de servicio: una con “supercargadores” capaces de rellenar la mitad de la carga en 20 min, y otra con dispositivos para el reemplazo total de las baterías por otras previamente cargadas en menos de 3 min. En relación a Toyota, después de convertirse en la marca de referencia de los automóviles híbridos de nueva generación con el Toyota Prius, con más de 7 millones de coches vendidos, se postula por la apuesta por el coche eléctrico basado en la pila de combustible de hidrógeno, proponiendo la salida al mercado del Toyota FCV a partir de 2015, con una autonomía de 500 km y un tiempo de recarga estimado de tan solo tres minutos. La empresa que hasta ahora se ha presentado como la mayor defensora de los coches eléctricos de pila de combustible es la japonesa Honda, que ya desde 2008 comercializa en Estados Unidos y Japón el Honda FCX Clarity, impulsado mediante pila de combustible, y que se espera incorpore un nuevo coche con esta tecnología en 2015, el Honda FCEV, con 140 CV y 500 km de autonomía. La relevancia de las pilas de combustible en los coches eléctricos se debe, en parte, a diferentes proyectos europeos para los transportes públicos, como el HyFLEET/CUTE de autobuses en 10 ciudades de Europa, China y Australia, como Madrid y Barcelona en 2006; o el proyecto Zero Emissions de los taxis de Londres, propulsados por pilas de combustible, durante las Olimpiadas de 2012 celebradas en esa ciudad.

En lo relativo a las DMFC, como se puede extraer de los objetivos del DOE y de la división en grupos de potencias bajas, están pensadas en la actualidad para aplicaciones portátiles de pequeño requerimiento en potencia, sobre todo debido a su facilidad en el almacenamiento del combustible y de

su recarga, pero no es esa su única aplicación ya que cuenta con numerosas posibilidades a diferentes escalas.

Dentro de las aplicaciones portátiles es donde hoy se encuentra su mayor mercado. Por ejemplo, en pequeños dispositivos para la recarga de aparatos eléctricos sin necesidad de conectar a la red eléctrica. Este es el caso del llamado Dynario® comercializado por Toshiba desde 2009, que presentó además un prototipo de teléfono móvil (Figura 12) y un dispositivo de reproducción MP3 con similar tecnología. Además, otra gran empresa en el mundo de la acumulación energética, como es Panasonic, mostró su interés para comenzar a desarrollar sus propias DMFCs para aplicaciones portátiles en 2012. Otro ejemplo de aplicación para sistemas de baja potencia se está desarrollando en la actualidad en España bajo el proyecto Genecom entre el Instituto Tecnológico de la Energía (ITE) y el Instituto Tecnológico del Juguete (AIJU) diseñando un dispositivo para ser aplicado en un coche de radiocontrol.



Figura 12. Dispositivos con tecnología DMFC de Toshiba, el cargador Dynario® y un prototipo de teléfono móvil

Una de las empresas más importantes del sector, situado en diferentes rangos de aplicación, es SFC Energy, que cuenta con una selecta gama de productos basados todos ellos en las DMFCs. Estos productos son diferentes sistemas capaces de generar energía de manera aislada con diferentes capacidades y útiles para diferentes propósitos, desde aplicaciones

en la industria hasta aplicaciones dentro del campo militar y de la seguridad, aprovechando la versatilidad de las DMFCs y su facilidad de uso.

Otra gran empresa interesada en el campo de las DMFCs es Samsung, que lleva años diseñando productos basados en estas tecnologías y en todos los rangos de potencia. Entre ellos cuenta con un cargador portátil basado en un DMFC pasiva capaz de almacenar 8.3 Wh de energía y también con otros dispositivos mayores, como una batería de ordenador portátil de 12 W y también dispositivos pensados para su uso por soldados, con una potencia de 25 W y una densidad energética de $510 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Figura 13).



Figura 13. Algunos ejemplos de las aplicaciones de Samsung como la batería para ordenador portátil o las pilas de combustible para aplicaciones militares

En cuanto a una de las aplicaciones más interesantes, los vehículos, las DMFCs no tienen tanta relevancia como las PEMFCs alimentadas con H_2 pero sí que cuentan con ciertos prototipos interesantes, como el Silent-F, diseñado en la Universidad de Aachen el año 2014, aunque todavía se encuentra en una fase muy preliminar. Otro de los ejemplos de vehículos diseñados con tecnología DMFC son otros vehículos pequeños, como las carretillas elevadoras o los carros de golf eléctricos, los cuales ya empiezan a ser estudiados en profundidad para intentar diseñar prototipos avanzados.

Ya en el ámbito de las aplicaciones de máxima potencia, las de generación distribuida para zonas aisladas o con problemas con la red eléctrica, las DMFC también cuentan con sus posibilidades de aplicación. En este terreno, la empresa más importante es Oorja, que cuenta con productos generadores de hasta 9 kW de potencia capaces de alimentar un pequeño núcleo de población o diferentes industrias.

Pese a que, a día de hoy, las aplicaciones de las DMFCs se centran más en aplicaciones a baja escala de potencia, las posibilidades futuras son infinitas, pudiendo llegar a generar grandes cantidades de energía de una manera muy rentable a partir de productos de la biomasa y con el valor añadido de la generación de agua, el cual puede tratarse de un factor desequilibrante en el uso de esta tecnología frente a otras en ciertas zonas del planeta.

1.5 Bibliografía

- [1] IPHE (International Partnership of the Hydrogen Economy). <http://www.iphe.net>
- [2] Wand G. Fuel cell history, part 1. Fuel Cell Today; 2006.
- [3] Bacon FT. The High Pressure Hydrogen-Oxygen Fuel Cell. Industrial & Engineering Chemistry. 1960;52:301-3.
- [4] Appleby AJ, Yeager EB. 4. Solid polymer electrolyte fuel cells (SPEFCs). Energy. 1986;11:137-52.
- [5] Smitha B, Sridhar S, Khan AA. Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications—a review. Journal of Membrane Science. 2005;259:10-26.
- [6] Raistrick ID. Modified gas diffusion electrode for proton exchange membrane fuel cells. In: Pennington NSMS, Pennington (08534-2896): Electrochemical Society, editor. Symposium on Diaphragms, Separators, and Ion-Exchange Membranes. Pennington, New Jersey 1986. p. 172-7.
- [7] Litster S, McLean G. PEM fuel cell electrodes. Journal of Power Sources. 2004;130:61-76.
- [8] Cleantech Group- Heslin Rothenberg Farley & Mesiti P. C. Clean Energy Patent Growth Index 1st Quarter 2012. http://cepgi.typepad.com/heslin_rothenberg_farley_/
- [9] Pingarrón Carrazón JM, Sánchez Batanero P. Química Electroanalítica. Fundamento y Aplicaciones. Madrid: Ed. Síntesis; 2006.
- [10] Beckerbauer R. Unsaturated alpha hydroperfluoroalkylsulfonyl fluorides. In: E. I. du Pont de Nemours and company, editor. Wilmington, DE, US 1973.
- [11] Wang X. Development of low cost polysulfone based anion exchange membranes and non-platinum oxygen reduction catalysts for fuel cell applications. Newcastle: University of Newcastle; 2012.
- [12] Murphy T. The battery performance deficit disorder. 2012. <https://gigaom.com/2012/08/31/the-battery-performance-deficit-disorder/>
- [13] Ren X, Wilson MS, Gottesfeld S. High Performance Direct Methanol Polymer Electrolyte Fuel Cells. Journal of The Electrochemical Society. 1996;143:L12-L5.
- [14] Silva RF, Franchi D, Leone A, Pilloni L, Masci A, Pozio A. Surface conductivity and stability of metallic bipolar plate materials for polymer electrolyte fuel cells. Electrochimica Acta. 2006;51:3592-8.
- [15] Kakati BK, Deka D. Differences in physico-mechanical behaviors of resol(e) and novolac type phenolic resin based composite bipolar plate for proton exchange membrane (PEM) fuel cell. Electrochimica Acta. 2007;52:7330-6.

- [16] Taherian R. A review of composite and metallic bipolar plates in proton exchange membrane fuel cell: Materials, fabrication, and material selection. *Journal of Power Sources*. 2014;265:370-90.
- [17] Barranco J, Barreras F, Lozano A, Maza M. Influence of CrN-coating thickness on the corrosion resistance behaviour of aluminium-based bipolar plates. *Journal of Power Sources*. 2011;196:4283-9.
- [18] Wang H, Sweikart MA, Turner JA. Stainless steel as bipolar plate material for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2003;115:243-51.
- [19] Brady MP, Wang H, Yang B, Turner JA, Bordinon M, Molins R, et al. Growth of Cr-Nitrides on commercial Ni-Cr and Fe-Cr base alloys to protect PEMFC bipolar plates. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007;32:3778-88.
- [20] Zhang D, Duan L, Guo L, Tuan W-H. Corrosion behavior of TiN-coated stainless steel as bipolar plate for proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010;35:3721-6.
- [21] Yoon W, Huang X, Fazzino P, Reifsnider KL, Akkaoui MA. Evaluation of coated metallic bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2008;179:265-73.
- [22] Flandin L, Chang A, Nazarenko S, Hiltner A, Baer E. Effect of strain on the properties of an ethylene-octene elastomer with conductive carbon fillers. *Journal of Applied Polymer Science*. 2000;76:894-905.
- [23] Planes E, Flandin L, Alberola N. Polymer Composites Bipolar Plates for PEMFCs. *Energy Procedia*. 2012;20:311-23.
- [24] Hui C, Hong-bo L, Li Y, Jian-xin L. Study on the preparation and properties of novolac epoxy/graphite composite bipolar plate for PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010;35:3105-9.
- [25] Mathur RB, Dhakate SR, Gupta DK, Dhami TL, Aggarwal RK. Effect of different carbon fillers on the properties of graphite composite bipolar plate. *Journal of Materials Processing Technology*. 2008;203:184-92.
- [26] Liao S-H, Hsiao M-C, Yen C-Y, Ma C-CM, Lee S-J, Su A, et al. Novel functionalized carbon nanotubes as cross-links reinforced vinyl ester/nanocomposite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2010;195:7808-17.
- [27] Dweiri R, Sahari J. Electrical properties of carbon-based polypropylene composites for bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC). *Journal of Power Sources*. 2007;171:424-32.
- [28] Taherian R, Moradzaman M, Hadianfard MJ, Golikand AN. The optimization of ball milling method in preparation of phenolic/functionalized multi-wall carbon nanotube composite and comparison with wet method. *International Journal of Engineering Research in Africa*. 2011;5:16-29.

- [29] Manso AP, Marzo FF, Barranco J, Garikano X, Garmendia Mujika M. Influence of geometric parameters of the flow fields on the performance of a PEM fuel cell. A review. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012;37:15256-87.
- [30] Guo N, Leu MC, Koylu UO. Network based optimization model for pin-type flow field of polymer electrolyte membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013;38:6750-61.
- [31] López AM, Barreras F, Lozano A, García JA, Valiño L, Mustata R. Comparison of water management between two bipolar plate flow-field geometries in proton exchange membrane fuel cells at low-density current range. *Journal of Power Sources*. 2009;192:94-9.
- [32] FuelCell. Gaskets. <http://fuelcell.com/gaskets/>
- [33] Li YS, Zhao TS, Liang ZX. Effect of polymer binders in anode catalyst layer on performance of alkaline direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2009;190:223-9.
- [34] Eguchi M, Baba K, Onuma T, Yoshida K, Iwasawa K, Kobayashi Y, et al. Influence of Ionomer/Carbon Ratio on the Performance of a Polymer Electrolyte Fuel Cell. *Polymers*. 2012;4:1645-56.
- [35] Kreuer KD, Paddison SJ, Spohr E, Schuster M. Transport in proton conductors for fuel-cell applications: Simulations, elementary reactions, and phenomenology. *Chemical Reviews*. 2004;104:4637-78.
- [36] Peighambardoust SJ, Rowshanzamir S, Amjadi M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010;35:9349-84.
- [37] Li QF, He RH, Jensen JO, Bjerrum NJ. Approaches and recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells operating above 100 degrees C. *Chemistry of Materials*. 2003;15:4896-915.
- [38] Bagotsky VS. *Fuel Cells: Problems and Solutions*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons; 2009.
- [39] Kim DJ, Jo MJ, Nam SY. A review of polymer–nanocomposite electrolyte membranes for fuel cell application. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014.
- [40] Thiam HS, Daud WRW, Kamarudin SK, Mohamad AB, Kadhum AAH, Loh KS, et al. Nafion/Pd–SiO₂ nanofiber composite membranes for direct methanol fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013;38:9474-83.
- [41] Chien H-C, Tsai L-D, Huang C-P, Kang C-y, Lin J-N, Chang F-C. Sulfonated graphene oxide/Nafion composite membranes for high-performance direct methanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013;38:13792-801.
- [42] Li Q, Jensen JO, Savinell RF, Bjerrum NJ. High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells. *Progress in Polymer Science (Oxford)*. 2009;34:449-77.

- [43] Yun S, Im H, Heo Y, Kim J. Crosslinked sulfonated poly(vinyl alcohol)/sulfonated multi-walled carbon nanotubes nanocomposite membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*. 2011;380:208-15.
- [44] Li M, Scott K. A polymer electrolyte membrane fuel cell based on zirconium phosphate and phosphoric acid. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2009;12:B171-B5.
- [45] Jiang Z, Zhao X, Manthiram A. Sulfonated poly(ether ether ketone) membranes with sulfonated graphene oxide fillers for direct methanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013;38:5875-84.
- [46] Du L, Yan X, He G, Wu X, Hu Z, Wang Y. SPEEK proton exchange membranes modified with silica sulfuric acid nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012;37:11853-61.
- [47] Spendelow JS, Wieckowski A. Electrocatalysis of oxygen reduction and small alcohol oxidation in alkaline media. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2007;9:2654-75.
- [48] Yu EH, Krewer U, Scott K. Principles and materials aspects of direct alkaline alcohol fuel cells. *Energies*. 2010;3:1499-528.
- [49] Varcoe JR, Atanassov P, Dekel DR, Herring AM, Hickner MA, Kohl PA, et al. Anion-exchange membranes in electrochemical energy systems. *Energy & Environmental Science*. 2014;7:3135-91.
- [50] Yanagi H, Fukuta K. Anion exchange membrane and ionomer for alkaline membrane fuel cells (AMFCs). *ECS Transactions*. 2 PART 1 ed2008. p. 257-62.
- [51] Deavin OI, Murphy S, Ong AL, Poynton SD, Zeng R, Herman H, et al. Anion-exchange membranes for alkaline polymer electrolyte fuel cells: Comparison of pendent benzyltrimethylammonium- and benzylmethylimidazolium-head- groups. *Energy and Environmental Science*. 2012;5:8584-97.
- [52] Jheng L-c, Hsu SL-c, Lin B-y, Hsu Y-l. Quaternized polybenzimidazoles with imidazolium cation moieties for anion exchange membrane fuel cells. *Journal of Membrane Science*. 2014;460:160-70.
- [53] Noonan KJT, Hugar KM, Kostalik HA, Lobkovsky EB, Abruña HD, Coates GW. Phosphonium-Functionalized Polyethylene: A New Class of Base-Stable Alkaline Anion Exchange Membranes. *Journal of the American Chemical Society*. 2012;134:18161-4.
- [54] Wang Y, Rapakousiou A, Astruc D. ROMP Synthesis of Cobalticenium-Enamine Polyelectrolytes. *Macromolecules*. 2014;47:3767-74.
- [55] Slade RT, Kizewski J, Poynton S, Zeng R, Varcoe J. Alkaline Membrane Fuel Cells. In: Kreuer K-D, editor. *Fuel Cells*: Springer New York; 2013. p. 9-29.
- [56] Mamlouk M, Horsfall JA, Williams C, Scott K. Radiation grafted membranes for superior anion exchange polymer membrane fuel cells performance. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012;37:11912-20.

- [57] Hu J, Wan D, Zhu W, Huang L, Tan S, Cai X, et al. Fabrication of a High-Stability Cross-Linked Quaternized Poly(epichlorohydrin)/PTFE Composite Membrane via a Facile Route. *ACS applied materials & interfaces*. 2014;6:4720-30.
- [58] Varcoe JR, Slade RCT, Yee ELH, Poynton SD, Driscoll DJ. Investigations into the ex situ methanol, ethanol and ethylene glycol permeabilities of alkaline polymer electrolyte membranes. *Journal of Power Sources*. 2007;173:194-9.
- [59] Katzfuß A, Gogel V, Jörissen L, Kerres J. The application of covalently cross-linked BrPPO as AEM in alkaline DMFC. *Journal of Membrane Science*. 2013;425–426:131-40.
- [60] Prakash GKS, Krause FC, Viva FA, Narayanan SR, Olah GA. Study of operating conditions and cell design on the performance of alkaline anion exchange membrane based direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2011;196:7967-72.
- [61] Kandlikar SG, Garofalo ML, Lu Z. Water management in a PEMFC: Water transport mechanism and material degradation in gas diffusion layers. *Fuel Cells*. 2011;11:814-23.
- [62] Van Drunen J, Pilapil BK, Makonnen Y, Beauchemin D, Gates BD, Jerkiewicz G. Electrochemically active nickel foams as support materials for nanoscopic platinum electrocatalysts. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2014;6:12046-61.
- [63] Qi Z, Kaufman A. Enhancement of PEM fuel cell performance by steaming or boiling the electrode. *Journal of Power Sources*. 2002;109:227-9.
- [64] Ticianelli EA, Derouin CR, Redondo A, Srinivasan S. Methods to Advance Technology of Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*. 1988;135:2209-14.
- [65] Fouda-Onana F, Guillet N, Almayouf AM. Modified pulse electrodeposition of Pt nanocatalyst as high-performance electrode for PEMFC. *Journal of Power Sources*. 2014;271:401-5.
- [66] Gasteiger HA, Kocha SS, Sompalli B, Wagner FT. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2005;56:9-35.
- [67] Bonifácio RN, Neto AO, Linardi M. Influence of the relative volumes between catalyst and Nafion ionomer in the catalyst layer efficiency. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014;39:14680-9.
- [68] von Kraemer S, Puchner M, Jannasch P, Lundblad A, Lindbergh G. Gas Diffusion Electrodes and Membrane Electrode Assemblies Based on a Sulfonated Polysulfone for High-Temperature PEMFC. *Journal of The Electrochemical Society*. 2006;153:A2077-A84.
- [69] Xu H, Kunz HR, Bonville LJ, Fenton JM. Improving PEMFC Performance Using Low Equivalent Weight PFSA Ionomers and Pt-Co/C Catalyst in the Cathode. *Journal of The Electrochemical Society*. 2007;154:B271-B8.

- [70] Poynton SD, Zeng R, Kizewski J, Ong AL, Varcoe JR. Development of alkaline exchange ionomers for use in alkaline polymer electrolyte fuel cells. *ECS Transactions*. 2 ed2012. p. 2067-73.
- [71] Poynton SD, Slade RCT, Omasta TJ, Mustain WE, Escudero-Cid R, Ocón P, et al. Preparation of radiation-grafted powders for use as anion exchange ionomers in alkaline polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014;2:5124-30.
- [72] Jha N, Leela Mohana Reddy A, Shaijumon MM, Rajalakshmi N, Ramaprabhu S. Pt–Ru/multi-walled carbon nanotubes as electrocatalysts for direct methanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008;33:427-33.
- [73] Li X, Hsing IM. The effect of the Pt deposition method and the support on Pt dispersion on carbon nanotubes. *Electrochimica Acta*. 2006;51:5250-8.
- [74] Lin Z, Ji L, Krause WE, Zhang X. Synthesis and electrocatalysis of 1-aminopyrene-functionalized carbon nanofiber-supported platinum-ruthenium nanoparticles. *Journal of Power Sources*. 2010;195:5520-6.
- [75] Day TM, Unwin PR, Wilson NR, Macpherson JV. Electrochemical templating of metal nanoparticles and nanowires on single-walled carbon nanotube networks. *Journal of the American Chemical Society*. 2005;127:10639-47.
- [76] Park S, Shao Y, Kou R, Viswanathan VV, Towne SA, Rieke PC, et al. Polarization losses under accelerated stress test using multiwalled carbon nanotube supported Pt catalyst in PEM fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*. 2011;158:B297-B302.
- [77] Hernández-Fernández P, Nuño R, Fatás E, Fierro JLG, Ocón P. MWCNT-supported PtRu catalysts for the electrooxidation of methanol: Effect of the functionalized support. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011;36:8267-78.
- [78] Escudero-Cid R, Varela AS, Hernández-Fernández P, Fatás E, Ocón P. The effect of functionalised multi-walled carbon nanotubes in the hydrogen electrooxidation reaction in reactive currents impurified with CO. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014;39:5063-73.
- [79] Maass S, Finsterwalder F, Frank G, Hartmann R, Merten C. Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes. *Journal of Power Sources*. 2008;176:444-51.
- [80] Kim DS, Zeid EFA, Kim YT. Additive treatment effect of TiO₂ as supports for Pt-based electrocatalysts on oxygen reduction reaction activity. *Electrochimica Acta*. 2010;55:3628-33.
- [81] Antolini E, Gonzalez ER. Tungsten-based materials for fuel cell applications. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010;96:245-66.
- [82] Nikolic VM, Perovic IM, Gavrilov NM, Pašti IA, Saponjic AB, Vulic PJ, et al. On the tungsten carbide synthesis for PEM fuel cell application - Problems, challenges and advantages. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014;39:11175-85.

- [83] Bashyam R, Zelenay P. A class of non-precious metal composite catalysts for fuel cells. *Nature*. 2006;443:63-6.
- [84] Escudero Cid R, Gómez De La Fuente JL, Rojas S, García Fierro JL, Ocón P. Polypyrrole-modified-carbon-supported Ru-Pt nanoparticles as highly methanol-tolerant electrocatalysts for the oxygen-reduction reaction. *ChemCatChem*. 2013;5:3680-9.
- [85] Wilson MS. Membrane catalyst layer for fuel cells. Google Patents; 1993.
- [86] Gasteiger HA, Markovic NM, Ross Jr PN. H₂ and CO electrooxidation on well-characterized Pt, Ru, and Pt-Ru. 2. Rotating disk electrode studies of CO/H₂ mixtures at 62 °C. *Journal of Physical Chemistry*. 1995;99:16757-67.
- [87] Camara GA, Ticianelli EA, Mukerjee S, Lee SJ, McBreen J. The CO poisoning mechanism of the hydrogen oxidation reaction in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*. 2002;149:A748-A53.
- [88] Pozio A, Giorgi L, Antolini E, Passalacqua E. Electrooxidation of H₂ on Pt/C Pt-Ru/C and Pt-Mo/C anodes for polymer electrolyte fuel cell. *Electrochimica Acta*. 2000;46:555-61.
- [89] Li B, Higgins DC, Yang D, Lin R, Yu Z, Ma J. New non-platinum Ir-V-Mo electro-catalyst, catalytic activity and CO tolerance in hydrogen oxidation reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012;37:18843-50.
- [90] Pronkin SN, Bonnefont A, Ruvinskiy PS, Savinova ER. Hydrogen oxidation kinetics on model Pd/C electrodes: Electrochemical impedance spectroscopy and rotating disk electrode study. *Electrochimica Acta*. 2010;55:3312-23.
- [91] Choi M, Han C, Kim IT, An JC, Lee JJ, Lee HK, et al. Electrochemical characterization of Pt-Ru-Pd catalysts for methanol oxidation reaction in direct methanol fuel cells. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2011;11:838-41.
- [92] Jiang Q, Jiang L, Wang S, Qi J, Sun G. A highly active PtNi/C electrocatalyst for methanol electro-oxidation in alkaline media. *Catalysis Communications*. 2010;12:67-70.
- [93] Li B, Higgins DC, Zhu S, Li H, Wang H, Ma J, et al. Highly active Pt-Ru nanowire network catalysts for the methanol oxidation reaction. *Catalysis Communications*. 2012;18:51-4.
- [94] Lee KY, Huang YJ. Low CO generation on tunable oxygen vacancies of non-precious metallic Cu/ZnO catalysts for partial oxidation of methanol reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014;150-151:506-14.
- [95] Hernández-Fernández P, Rojas S, Ocón P, de la Fuente JLG, Terreros P, Peña MA, et al. An opening route to the design of cathode materials for fuel cells based on PtCo nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007;77:19-28.
- [96] Xiong L, Manthiram A. Effect of Atomic Ordering on the Catalytic Activity of Carbon Supported PtM (M = Fe, Co, Ni, and Cu) Alloys for Oxygen Reduction in PEMFCs. *Journal of The Electrochemical Society*. 2005;152:A697-A703.

- [97] Nishanth KG, Sridhar P, Pitchumani S, Shukla AK. A DMFC with Methanol-Tolerant-Carbon-Supported-Pt-Pd-Alloy Cathode. *Journal of The Electrochemical Society*. 2011;158:B871-B6.
- [98] Escudero-Cid R, Hernández-Fernández P, Pérez-Flores JC, Rojas S, García-Rodríguez S, Fatás E, et al. Analysis of performance losses of direct methanol fuel cell with methanol tolerant PtCoRu/C cathode electrode. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012;37:7119-30.
- [99] Rheinländer P, Henning S, Herranz J, Gasteiger HA. Comparing hydrogen oxidation and evolution reaction kinetics on polycrystalline platinum in 0.1 M and 1 M KOH. *ECS Transactions*. 2 ed2012. p. 2163-74.
- [100] Wolfschmidt H, Bussar R, Stimming U. Charge transfer reactions at nanostructured Au(111) surfaces: Influence of the substrate material on electrocatalytic activity. *Journal of Physics Condensed Matter*. 2008;20.
- [101] Tripkovi AV, Popovi KD, Grgur BN, Blizanac B, Ross PN, Markovi NM. Methanol electrooxidation on supported Pt and PtRu catalysts in acid and alkaline solutions. *Electrochimica Acta*. 2002;47:3707-14.
- [102] Liu J, Ye J, Xu C, Jiang SP, Tong Y. Electro-oxidation of methanol, 1-propanol and 2-propanol on Pt and Pd in alkaline medium. *Journal of Power Sources*. 2008;177:67-70.
- [103] Nagashree KL, Ahmed MF. Electrocatalytic oxidation of methanol on Ni modified polyaniline electrode in alkaline medium. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2010;14:2307-20.
- [104] Ramaswamy N, Mukerjee S. Fundamental Mechanistic Understanding of Electrocatalysis of Oxygen Reduction on Pt and Non-Pt Surfaces: Acid versus Alkaline Media. *Advances in Physical Chemistry*. 2012;2012:17.
- [105] Altamirano-Gutiérrez A, Fernández AM, Rodríguez Varela FJ. Preparation and characterization of Pt-CeO₂ and Pt-Pd electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in the absence and presence of methanol in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013;38:12657-66.
- [106] Domínguez C, Pérez-Alonso FJ, Gómez De La Fuente JL, Al-Thabaiti SA, Basahel SN, Alyoubi AO, et al. Influence of the electrolyte for the oxygen reduction reaction with Fe/N/C and Fe/N/CNT electrocatalysts. *Journal of Power Sources*. 2014;271:87-96.
- [107] Ng JWD, Gorlin Y, Nordlund D, Jaramillo TF. Nanostructured manganese oxide supported onto particulate glassy carbon as an active and stable oxygen reduction catalyst in alkaline-based fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*. 2014;161:D3105-D12.
- [108] Aricò AS, Srinivasan S, Antonucci V. DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development. *Fuel Cells*. 2001;1:133-61.
- [109] Olah GA. Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy. *Angewandte Chemie International Edition*. 2005;44:2636-9.

- [110] Hong X. PEMFC system fed with methanol reformat gas. Huagong Xuebao/Journal of Chemical Industry and Engineering (China). 2007;58:1564-7.
- [111] Parsons R, VanderNoot T. The oxidation of small organic molecules: A survey of recent fuel cell related research. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. 1988;257:9-45.
- [112] Chu D, Jiang R. Novel electrocatalysts for direct methanol fuel cells. Solid State Ionics. 2002;148:591-9.
- [113] Neburchilov V, Martin J, Wang H, Zhang J. A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells. Journal of Power Sources. 2007;169:221-38.
- [114] Weng D, Wainright JS, Landau U, Savinell RF. Electro-osmotic Drag Coefficient of Water and Methanol in Polymer Electrolytes at Elevated Temperatures. Journal of The Electrochemical Society. 1996;143:1260-3.
- [115] Halim FA, Hasran UA, Masdar MS, Kamarudin SK, Daud WRW. Overview on Vapor Feed Direct Methanol Fuel Cell. APCBEE Procedia. 2012;3:40-5.
- [116] Kim H. Passive direct methanol fuel cells fed with methanol vapor. Journal of Power Sources. 2006;162:1232-5.
- [117] Xu C, Faghri A, Li X. Development of a high performance passive vapor-feed DMFC fed with neat methanol. Journal of The Electrochemical Society. 2010;157:B1109-B17.
- [118] Wu Z, Wang X, Liu L. A Passive Vapor-Feed Direct Methanol Fuel Cell Based on a Composite Pervaporation Membrane. Journal of Microelectromechanical Systems. 2014.
- [119] Batista EA, Malpass GRP, Motheo AJ, Iwasita T. New insight into the pathways of methanol oxidation. Electrochemistry Communications. 2003;5:843-6.
- [120] Mukerjee S, Srinivasan S, Soriaga MP, McBreen J. Role of Structural and Electronic Properties of Pt and Pt Alloys on Electrocatalysis of Oxygen Reduction: An In Situ XANES and EXAFS Investigation. Journal of The Electrochemical Society. 1995;142:1409-22.
- [121] Gasteiger HA, Markovic N, Ross PN, Cairns EJ. Methanol electrooxidation on well-characterized platinum-ruthenium bulk alloys. The Journal of Physical Chemistry. 1993;97:12020-9.
- [122] Chu D, Gilman S. Methanol Electro-oxidation on Unsupported Pt-Ru Alloys at Different Temperatures. Journal of The Electrochemical Society. 1996;143:1685-90.
- [123] Urban PM, Funke A, Müller JT, Himmen M, Docter A. Catalytic processes in solid polymer electrolyte fuel cell systems. Applied Catalysis A: General. 2001;221:459-70.

- [124] Scott K, Yu E. Electrocatalysis in the Direct Methanol Alkaline Fuel Cell. *Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*; 2009. p. 487-525.
- [125] Wroblowa HS, Yen Chi P, Razumney G. Electroreduction of oxygen: A new mechanistic criterion. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1976;69:195-201.
- [126] Yeager E. Electrocatalysts for O₂ reduction. *Electrochimica Acta*. 1984;29:1527-37.
- [127] Ezeta Mejia A. Estudio de la cinética de la reacción de reducción de oxígeno sobre bi- y trimetálicos sintetizados por aleado mecánico. México D.F.: Instituto Politécnico Nacional; 2011.
- [128] Jusys Z, Behm RJ. Simultaneous oxygen reduction and methanol oxidation on a carbon-supported Pt catalyst and mixed potential formation-revisited. *Electrochimica Acta*. 2004;49:3891-900.
- [129] Jeyabharathi C, Mathiyarasu J, Phani KLN. Methanol tolerant oxygen-reduction activity of carbon supported platinum–bismuth bimetallic nanoparticles. *J Appl Electrochem*. 2009;39:45-53.
- [130] Sattler ML, Ross PN. The surface structure of Pt crystallites supported on carbon black. *Ultramicroscopy*. 1986;20:21-8.
- [131] Watanabe M, Sei H, Stonehart P. The influence of platinum crystallite size on the electroreduction of oxygen. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1989;261:375-87.
- [132] Arenz M, Mayrhofer KJJ, Stamenkovic V, Blizanac BB, Tomoyuki T, Ross PN, et al. The Effect of the Particle Size on the Kinetics of CO Electrooxidation on High Surface Area Pt Catalysts. *Journal of the American Chemical Society*. 2005;127:6819-29.
- [133] Verma A, Jha AK, Basu S. Manganese dioxide as a cathode catalyst for a direct alcohol or sodium borohydride fuel cell with a flowing alkaline electrolyte. *Journal of Power Sources*. 2005;141:30-4.
- [134] Serov AA, Min M, Chai G, Han S, Kang S, Kwak C. Preparation, characterization, and high performance of RuSe/C for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2008;175:175-82.
- [135] Jeng K-T, Hsu N-Y, Chien C-C. Synthesis and evaluation of carbon nanotube-supported RuSe catalyst for direct methanol fuel cell cathode. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011;36:3997-4006.
- [136] Montiel M, García-Rodríguez S, Hernández-Fernández P, Díaz R, Rojas S, Fierro JLG, et al. Relevance of the synthesis route of Se-modified Ru/C as methanol tolerant electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources*. 2010;195:2478-87.

- [137] Lufrano F, Baglio V, Staiti P, Antonucci V, Arico AS. Performance analysis of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2013;243:519-34.
- [138] Jeon MK, Won JY, Oh KS, Lee KR, Woo SI. Performance degradation study of a direct methanol fuel cell by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*. 2007;53:447-52.
- [139] Santasalo-Aarnio A, Borghei M, Anoshkin IV, Nasibulin AG, Kauppinen EI, Ruiz V, et al. Durability of different carbon nanomaterial supports with PtRu catalyst in a direct methanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012;37:3415-24.
- [140] Kang S, Jung D, Shin J, Lim S, Kim SK, Shul Y, et al. Long-term durability of radiation-grafted PFA-g-PSSA membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*. 2013;447:36-42.
- [141] Uhm S, Lee J. Accelerated durability test of DMFC electrodes by electrochemical potential cycling. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2009;15:661-4.
- [142] Kimiaie N, Wedlich K, Hehemann M, Lambertz R, Müller M, Korte C, et al. Results of a 20 000 h lifetime test of a 7 kW direct methanol fuel cell (DMFC) hybrid system-degradation of the DMFC stack and the energy storage. *Energy and Environmental Science*. 2014;7:3013-25.
- [143] Prabhuram J, Krishnan NN, Choi B, Lim T-H, Ha HY, Kim S-K. Long-term durability test for direct methanol fuel cell made of hydrocarbon membrane. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010;35:6924-33.
- [144] Kimiaie N, Trappmann C, Janßen H, Hehemann M, Echsler H, Müller M. Influence of contamination with inorganic impurities on the durability of a 1 kW DMFC system. *Fuel Cells*. 2014;14:64-75.
- [145] Qiao J, Ikesaka S, Saito M, Kuwano J, Okada T. Life test of DMFC using poly(ethylene glycol)bis(carboxymethyl)ether plasticized PVA/PAMPS proton-conducting semi-IPNs. *Electrochemistry Communications*. 2007;9:1945-50.
- [146] Kang S, Jung DH, Shin J, Kim SK, Shul Y, Peck DH. Performance and durability of MEA prepared with crosslinked ETFE-g-PSSA(DVB) membranes for direct methanol fuel cells using high concentration methanol. *Journal of Membrane Science*. 2014;459:12-21.
- [147] Müller JT, Urban PM, Hölderich WF. Impedance studies on direct methanol fuel cell anodes. *Journal of Power Sources*. 1999;84:157-60.
- [148] Kim J, Momma T, Osaka T. Cell performance of Pd-Sn catalyst in passive direct methanol alkaline fuel cell using anion exchange membrane. *Journal of Power Sources*. 2009;189:999-1002.
- [149] Varcoe JR, Slade RCT. An electron-beam-grafted ETFE alkaline anion-exchange membrane in metal-cation-free solid-state alkaline fuel cells. *Electrochemistry Communications*. 2006;8:839-43.

[150] Hou H, Sun G, He R, Sun B, Jin W, Liu H, et al. Alkali doped polybenzimidazole membrane for alkaline direct methanol fuel cell. International Journal of Hydrogen Energy. 2008;33:7172-6.

[151] Ho D, Kopasz JP, Benjamin TG, Podolski W. The U.S. Department of Energy Efforts in Fuel Cells for Portable Power Applications. ECS Transactions. 2011;30:337-43.

2 OBJETIVOS

2 OBJETIVOS

La investigación llevada a cabo en esta tesis doctoral aborda los problemas que se plantean en el uso de pilas de combustible de metanol directo (DMFC), estudiando de manera exhaustiva las pérdidas de eficiencia de dichos dispositivos a tiempos cortos/largos de operación. Así mismo, se afronta la síntesis y caracterización de nuevos catalizadores catódicos tolerantes al crossover de metanol y la modificación de membranas de intercambio iónico.

Los objetivos específicos perseguidos se pueden agrupar en cuatro tal como se detallan a continuación. Estos serán desarrollados de manera pormenorizada en el desarrollo de la presente memoria:

- ✓ Sintetizar y caracterizar catalizadores catódicos tolerantes al metanol (PtRuCo, Ru-Pt) operando en monocelda a tiempos cortos/largos de operación bajo condiciones de trabajo similares a las de una aplicación real.
- ✓ Proceder a la síntesis de polianilina (PANi) modificando las membranas de Nafion 117, caracterizando y analizando la permeabilidad y conductividad iónica de las mismas y determinar la eficiencia del dispositivo.
- ✓ Realizar una evaluación de los sistemas, tanto estándar como modificados procediendo a realizar diagnósticos de las causas de fallo mediante espectroscopía de impedancia electroquímica y técnicas ex situ.

- ✓ Buscar nuevas alternativas para las DMFC más allá de las membranas tradicionales de intercambio protónico, estudiando membranas de intercambio aniónico y su aplicación en pila de combustible en el laboratorio.

3 MÉTODO EXPERIMENTAL

3 MÉTODO EXPERIMENTAL

3.1 Síntesis de catalizadores

Para la realización de esta Tesis Doctoral se sintetizaron dos catalizadores; PtCoRu/C y Ru-Pt/C-PP. Tanto el estudio de caracterización como el comportamiento como catalizadores en pilas de combustible han sido uno de los objetivos de este trabajo.

La síntesis ha sido realizada mediante el método de los polioles [1, 2]. Este método consiste principalmente en la síntesis de materiales a partir de la reducción de un precursor metálico disuelto en una cierta cantidad de alcohol, etilenglicol en este caso, a temperatura media. El etilenglicol actúa a la vez como disolvente y como reductor del metal, obteniéndose como productos finales CO_2 y H_2O . La ventaja más importante de este procedimiento es la facilidad de control sobre el tamaño y la forma de las nanopartículas obtenidas.

La síntesis se lleva a cabo diluyendo los precursores metálicos (H_2PtCl_6 en el caso del platino, CoCl_2 en el caso del cobalto y RuCl_3 para el rutenio) en 7.5 ml de etilenglicol. Las disoluciones resultantes son añadidas gota a gota sobre una dispersión del soporte carbonoso también en etilenglicol, previamente sonicado durante una hora. Este proceso se lleva a cabo con agitación durante 3 horas. A continuación se añade una disolución de NaOH (2.5M en EG) para ajustar el pH en torno a 11-13, y se mantiene a 140 °C

durante 3 horas, tiempo suficiente para que los precursores metálicos se hayan reducido completamente. El proceso de reducción se lleva a cabo bajo un flujo de N_2 para facilitar la eliminación de los subproductos orgánicos formados en la reacción (ácido glicólico, glioxales, ácido oxálico, etc.) y evitar el contacto con O_2 durante la misma. Se añade además un 5% en volumen de agua a la reacción que será el factor determinante del tamaño de partícula [3]. El producto final se lava varias veces con agua y se seca en estufa a 70 °C durante 3 horas obteniendo así el electrocatalizador.

3.2 Pretratamiento de las membranas de Nafion®

Las membranas de Nafion® se comercializan como grandes pliegos de material que han de ser cortadas y pretratadas para asegurar su correcto funcionamiento. Tal y como se adquieren han de pasar por un proceso de lavado y protonación.

El método usado para el pretratamiento de las membranas es el explicado por Makino et al. [4]. En primer lugar, y en un sistema con reflujo, se purifican las membranas introduciéndolas en una disolución de H_2O_2 en agua al 3% en masa. Hirviendo durante una hora. Tras este paso, se aclaran durante otra hora en H_2O Milli-Q en ebullición. El siguiente paso es protonar la superficie de las membranas. Para ello se deja durante una hora en una disolución de H_2SO_4 0.5M hirviendo y finalmente se realiza un aclarado durante otra hora en H_2O Milli-Q en ebullición. Una vez terminado este proceso las membranas de Nafion® se encuentran listas para ser utilizadas, éstas se almacenan en H_2O Milli-Q hasta su utilización.

La estructura de la membrana de Nafion® (Figura 14) presenta grupos sulfónicos que permiten el movimiento de los protones hidratados (H_3O^+). Esto aporta una alta conductividad iónica a la membrana y por tanto, hacen que sean muy eficientes para las pilas de combustible.

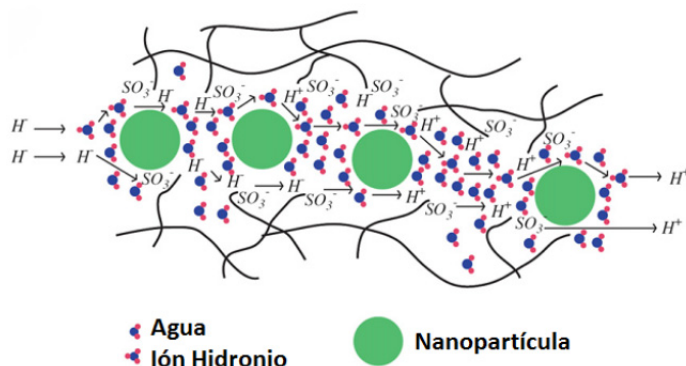


Figura 14. Estructura química del Nafion®

3.3 Modificación de membranas de Nafion® con polímeros conductores

La mejora de la durabilidad en pilas de combustible de metanol directo, es uno de los objetivos perseguidos en este trabajo. El mayor inconveniente que presentan estos dispositivos es el llamado crossover de metanol, es decir, el paso del metanol desde el ánodo al cátodo a través de la membrana polimérica de intercambio protónico [5, 6]. Esta modificación de las membranas añadiendo polianilina a su estructura permite obtener los canales de paso de metanol, ver Figura 15, mejorando por tanto la durabilidad del dispositivo.

El procedimiento de modificación de las membranas se realizó mediante un proceso químico. El método consiste en impregnar la membrana de Nafion® con una disolución del monómero, en nuestro caso anilina, en HCl 1M. La cantidad de monómero en la disolución y el tiempo de impregnación serán variables de las que dependerán las propiedades finales de la membrana. Una vez impregnadas con monómero este se oxida para dar lugar al polímero, la polianilina. Para ello se introduce la membrana en una disolución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0.5M durante 10s. Después de la polimerización se lava en HCl 1M y después en H_2O Milli-Q, con lo que la membrana modificada está lista para ser utilizada.

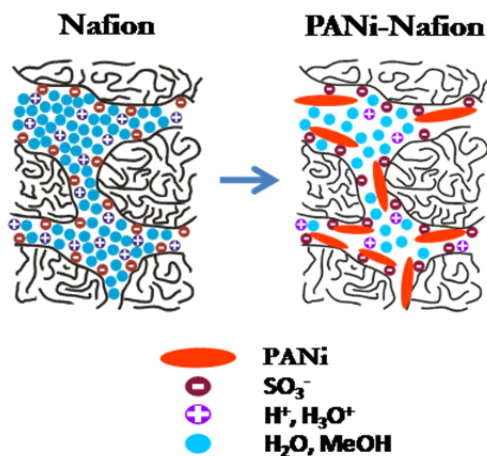


Figura 15. Esquema de la modificación de la membrana de Nafion®

3.4 Síntesis de membranas e ionómeros de intercambio aniónico

Uno de los propósitos fundamentales de esta Tesis Doctoral fue el estudio de pilas de combustible de membrana aniónicas. Esto, como se explicó en la introducción, se debe a la mejora en la cinética de las reacciones en medio básico y, por lo tanto, al posible incremento en el rendimiento del dispositivo. Las membranas de intercambio aniónico y los ionómeros usados en estas medidas de las pilas PEMFC no son comerciales, por ello es necesario sintetizarlos.

Lo más importante de estos materiales es que deben contar con grupos funcionales capaces de realizar el intercambio de aniones (OH^-) [7]. En este trabajo se partió de un material comercial estándar el cual fue modificado en su estructura para conseguir las propiedades necesarias para el uso previsto. El polímero utilizado como base tanto en el caso de las membranas como del ionómero fue el etileno-tetrafluoroetileno (ETFE) en forma de film o polvos, respectivamente.

La primera modificación de la estructura se consigue irradiando el material con un haz de electrones de 7 MRad usando un Dynamitron con un

haz de electrones continuo de 4.5 MeV (Synergy Health, South Marston, UK). La finalidad que tiene el proceso es excitar los enlaces del material para poder modificarlo posteriormente. Acto seguido, al bombardeo, el material se almacena a -30 °C para que no sufra degradaciones volviendo al estado inicial. El siguiente proceso llevado a cabo consistió en introducir el material en una disolución de cloruro de vinilbencilo (VBC), isopropanol y Surfadone LP-100 (1.00 : 3.95 : 0.05 en volumen), purgada durante 2 horas con N₂ y después durante 72 horas a 60 °C. Tras este proceso se injerta el VBC en la estructura del ETFE dando lugar al ETFE-g-pVBC. Se lava el material resultante con tolueno para retirar cualquier exceso de VBC y se seca en horno de vacío a 50 °C.

Seguidamente se añade a la molécula un grupo funcional que permita el intercambio de OH⁻, por lo que se sustituye el cloruro del VBC por trimetilamina (TMA). Para ello se sumerge el ETFE-g-pVBC en una disolución acuosa de TMA durante 5 horas a temperatura ambiente, obteniendo ETFE-g-pVB-TMA⁺Cl⁻. Este paso es fundamental, ya que se injertan átomos de nitrógeno cuaternarios en la molécula, lo que permite un gran aumento de la capacidad de intercambio iónico del material, siendo esta una propiedad indispensable tanto para la membrana como para el ionómero. Tras este proceso se lava varias veces con agua Milli-Q y se deja durante 18 horas a 50 °C. Al finalizar este proceso se sigue lavando, las membranas se almacenan en agua Milli-Q y el ionómero se seca en horno de vacío a 40 °C y se almacena en seco [8].

3.5 Técnicas de caracterización

3.5.1 Caracterización físico-química

a) *Fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF)*

La fluorescencia de rayos X por reflexión total, es una técnica microanalítica que permite analizar cualitativa y cuantitativamente 75 elementos comprendidos entre el Si (Z=14) y el U (Z=92) tanto a nivel de

mayoritarios (% en masa) como de elementos traza (ppb) [9]. Esta técnica permite averiguar la composición másica de los catalizadores sintetizados, conociendo así las cantidades de cada uno de sus elementos constituyentes (Pt, Ru, Co) y permitiendo calcular las relaciones atómicas.

La técnica de fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF) se basa, en líneas generales, en el estudio de las emisiones de fluorescencia de rayos X generados después de la excitación de una muestra mediante una fuente de rayos X. Los átomos presentes en la muestra analizada son excitados de modo que los electrones de las capas internas son arrancados o promocionados a niveles de energía superiores. Los electrones de otras capas minimizan su energía ocupando los huecos electrónicos que quedan libres, de modo que la energía asociada a dichas transiciones se reemiten en forma de fotones. Estas emisiones se conocen como emisiones de fluorescencia o radiación secundaria y presentan unas energías características del átomo que las genera y una intensidad que depende directamente de la concentración de dicho átomo en la muestra. El resultado es un espectro de dispersión de energía, donde aparecen simultáneamente todas las líneas asociadas a los elementos químicos presentes. Analizando la posición de los máximos de intensidad, se identifican los elementos presentes (análisis cualitativo), integrando cada uno de los perfiles elementales, se obtienen sus proporciones másicas; y añadiendo un elemento patrón de concentración conocida, se obtiene la cuantificación de dichos elementos (análisis cuantitativo).

El equipo utilizado para las medidas fue un espectrómetro de TXRF EXTRA-II (Rich & Seifert), equipado con una fuente de rayos X con ánodos de Mo y W, detector de Si(Li) y una resolución de 157 eV a 5.9 KeV (MnK α). El equipo dispone de un sistema de procesamiento electrónico para su posterior tratamiento informático. A partir del análisis de la posición de los máximos de intensidad e integración de cada uno de los perfiles elementales, se obtuvieron las proporciones másicas de cada uno de los elementos presentes en las muestras.

b) Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Esta técnica permite visualizar la morfología de los catalizadores a nivel nanométrico, haciendo posible la determinación directa de formas, distribución de tamaños y localización de componentes específicos, como es el caso de cristales metálicos sobre sustratos amorfos o policristalinos. En nuestro caso, este dispositivo resulta muy útil para la conocer la dispersión de los catalizadores sobre el soporte carbonoso.

El microscopio electrónico de transmisión es un dispositivo que hace interaccionar, en condiciones de alto vacío, un haz de electrones de alta energía (200-400 kV) producidos por una fuente emisora termoiónica (filamentos de W o LaB₆) o de emisión de campo (FEG), con una muestra con un espesor comprendido entre 0.1 y 0.5 μm . Los electrones adquieren una alta energía cinética por lo que, al alcanzar el material, provocan procesos elásticos, donde son dispersados sin pérdida de energía e inelásticos donde ceden parte de su energía a los electrones del material. El condensado y enfoque del haz por medio de campos electromagnéticos permite focalizar los electrones dispersados de manera que muestren una imagen debido a un fenómeno de difracción equivalente al producido por los rayos X [10].

Los materiales se estudiaron con un microscopio electrónico JEOL modelo 2100FX. Este equipo alcanza un potencial de aceleración de 200 kV, tiene una resolución máxima de 0.31 nm y consta de una sonda para el análisis de energías dispersivas de rayos X (EDX). Las muestras se prepararon mediante su dispersión y homogeneización en isopropanol. Para el estudio posterior de las imágenes obtenidas y el cálculo del tamaño de partícula se ha utilizado DigitalMicrographTM (Gatan, Inc.).

c) Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica que permite visualizar la topografía de las muestras, permitiendo conocer el estado del conjunto membrana-electrodos al completo, antes y después de su funcionamiento, así como ver la estructura superficial que presentan cada uno de los electrodos por separado.

El microscopio electrónico de barrido es un instrumento de medida en el cual se aceleran electrones en un campo eléctrico y se hacen incidir contra la muestra. Debido a su naturaleza, la resolución de la imagen final es mucho mayor que la que se consigue en un microscopio óptico convencional. Al incidir el haz sobre la muestra, se producen típicamente dos clases de reacciones, elásticas e inelásticas. Las primeras se producen cuando los electrones incidentes interactúan con la materia de tal manera que son dispersados por ella. Estos son los llamados electrones retrodispersados, tienen energías mayores a los 50 eV y muestran información acerca del número atómico de la partícula que los emite, cuanto mayor sea este mayor intensidad y por tanto la imagen será más luminosa. Por otra parte, las reacciones inelásticas son las que se producen al ceder, los electrones incidentes, energía a los átomos y permitir que electrones de sus últimas capas puedan saltar y ser captados por el microscopio. Dada la baja energía de estos electrones sólo los más próximos a la superficie podrán llegar hasta el detector y, por eso, cuanto más cerca estén, la señal será más intensa, dándonos así una imagen precisa de la superficie de la muestra.

El microscopio utilizado para las medidas fue un Hitachi S-3000N (Figura 16). En él se introdujeron las muestras sin necesidad de metalizado previo, dada su gran conductividad. Se tomaron imágenes de distintas zonas representativas de las muestras a varios aumentos diferentes.

d) Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDS)

La técnica de caracterización de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva da información acerca de los elementos químicos que componen una cierta muestra. Esto ha sido utilizado para conocer las relaciones de diferentes elementos en las muestras así como visualizar el paso de Ru del lado anódico al lado catódico.

Estas medidas se basan en la incidencia de rayos X, de energías entre 6-120 keV, que al interactuar con la materia excita electrones de capas internas expulsándolos, una vez que esto ocurre, electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes emitiendo a su vez una energía, en el rango de la radiación X, característica de cada elemento, por lo que es posible

identificarlos y conocer las cantidades aproximadas de cada uno de ellos en relación a los otros.



Figura 16. EDS acoplado a SEM

Los equipos de medida de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva van acoplados, normalmente, a microscopios electrónicos, tanto de barrido como de transmisión. En este caso las medidas fueron hechas con un equipo de Oxford Instruments, modelo INCAx-sight acoplado al equipo de medida SEM. Las muestras, al igual que para el SEM, no necesitaron de metalización previa. El único proceso previo a la introducción de algunas de las muestras fue el hecho de rascar el catalizador del electrodo para poder, no solo ver sus elementos superficiales sino todos aquellos en capas más internas del electrodo.

e) Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es un método analítico que permite estudiar la estructura de los componentes cristalinos presentes en la muestra con cierto grado de periodicidad en la disposición tridimensional de sus átomos o iones constituyentes. Se han calculado los parámetros de red de los electrocatalizadores empleando para ello el software CELREF (unit-cell

refinement software for Windows by Laugier and Bochu, <http://www.ccp14.ac.uk/>) [11]. Adicionalmente se ha calculado el tamaño medio de partícula de las fases cristalinas utilizando para ello la ecuación de Debye-Scherrer [12].

La difracción de rayos X consiste en irradiar la muestra a analizar con rayos X monocromáticos emitidos bien por tubos de Mo ($\lambda = 0.7 \text{ \AA}$) o Cu ($\lambda = 1.5 \text{ \AA}$), de forma que el material dispersa los haces de radiación según diferentes ángulos correspondientes a cada una de las distintas distancias interatómicas presentes [10]. El resultado es la difracción del haz, la cual ocurre de modo distinto y único para cada sustancia cristalina, y permite considerar al difractograma generado como una “huella dactilar” del compuesto. En una mezcla de componentes, cada sustancia producirá su difractograma característico independientemente de las otras, por lo que puede emplearse para la identificación de tales mezclas.

Esta técnica de caracterización se ha utilizado tanto para los electrocatalizadores como en los soportes carbonosos con el fin de conocer la estructura cristalina de las muestras. Los análisis se han llevado a cabo con un difractómetro de polvo vertical SEIFERT 3000P equipado con monocromador secundario de grafito que emplea la radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.15418 \text{ nm}$). Las condiciones de trabajo son de 40 KV y 40 mA, con una velocidad de barrido de $0.02^\circ/\text{s}$ en el intervalo que va desde 10° hasta 90° , y un tiempo de acumulación de dos segundos. La identificación de las fases cristalinas es posible gracias a la comparación de los resultados obtenidos con las bases de datos de intensidad y posición de los picos de difracción de las fichas ASTM. del Joint Committee on Powder Diffraction Spectroscopy (JCPDS).

f) Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Esta técnica se emplea para la caracterización de la superficie de los diferentes electrocatalizadores sólidos. Analizando los espectros XPS obtenidos, puede conocerse la composición superficial de la muestra analizada, las relaciones atómicas superficiales, los diferentes estados de oxidación de los elementos presentes en el catalizador objeto de estudio y la

proporción relativa entre las distintas especies de un mismo elemento (análisis semicuantitativo).

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X se basa en el efecto fotoeléctrico, observándose la emisión de electrones procedentes de los niveles internos de los átomos como consecuencia de la irradiación de la muestra con un haz de rayos X de alta energía ($h\nu$). Los electrones que recoge esta técnica son aquellos que no perdieron energía cinética debido a choques con los átomos u otros electrones y, por tanto, que se encuentra en la superficie del material (0.5 – 4 nm) [10, 13]. Esta técnica ofrece información química de las primeras capas (5 – 10) del material.

El equipo utilizado es un espectrómetro VG ESCALAB 200R provisto de un analizador de electrones semiesférico, cinco detectores tipo channeltron y una fuente de emisión de rayos X de doble ánodo Mg ($K\alpha = 1253.6$ eV) / Al ($K\alpha = 1486.6$ eV), que opera a 12 kV y 10 mA. El registro de espectros fue realizado con una energía de paso de 50 eV, acumulando espectros hasta conseguir una buena relación señal/ruido. En todos los casos el pico XPS se resuelve en varias componentes. Cada componente se ajusta a la curva experimental, con una combinación lineal de curvas lorentzianas y gaussianas en proporciones variables, mediante el programa informático de tratamiento de espectros XPSPEAK 4.0. La determinación cuantitativa de los elementos en superficie se obtiene a partir de las relaciones de intensidades, normalizadas mediante los factores de sensibilidad atómica.

g) *Análisis termogravimético (TGA)*

Esta técnica se ha usado para estudiar los procesos de descomposición de las membranas de intercambio aniónico así como del ionómero sintentizado para el intercambio de aniones. Se pretende conocer el comportamiento de estos materiales a diferentes temperaturas de operación que posteriormente serán usadas en la pila de combustible.

Esta técnica termoanalítica consiste en la medida continua de la ganancia o pérdida de peso de un compuesto en una atmósfera determinada

en función de la temperatura, suministrando información acerca de la estabilidad térmica y la composición de la muestra original, así como de los intermedios y la composición del residuo que queda al final del proceso. La instrumentación necesaria es una balanza electrónica, un horno y su sistema de introducción de gases. Es posible aplicar esta técnica en la descomposición de grupos superficiales en los soportes, cuantificando la cantidad de los mismos, o bien, en la comparación entre la química superficial de los soportes, relacionando las diferencias existentes con su distinto comportamiento en reacción [14, 15].

Los análisis se llevaron a cabo en un analizador termogravimétrico Universal Instruments Q500, que cuenta con una resolución de hasta 0.1 μg . Dispone de un microhorno cilíndrico capaz de alcanzar temperaturas de hasta 1000 °C. Las muestras fueron calentadas entre temperatura ambiente y 600 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C min^{-1} bajo flujo continuo de N_2 .

h) Espectroscopía Raman

Para el seguimiento en la síntesis de la membrana e ionómero de ETFE se usa la espectroscopía Raman. Esta técnica aporta información sobre las modificaciones que se llevan a cabo en la estructura y, por lo tanto, ayuda a conocer si las modificaciones pretendidas se han realizado correctamente.

Para caracterizar la superficie de las membranas aniónicas, se emplea la espectroscopía Raman, que es una técnica utilizada en química y física para estudiar modos de baja frecuencia como los vibratorios, rotatorios, y otros. Se basa en la dispersión inelástica, o dispersión Raman, de luz monocromática, generalmente de un láser en el rango de luz visible, el infrarrojo cercano, o el rango ultravioleta cercano. La luz láser interactúa con fonones u otras excitaciones en el sistema, resultando en la variación de la energía de los fotones del láser que proporciona información sobre los modos del fonón en el sistema.

Las medidas del espectro Raman se realizaron en un espectrómetro Perkin Elmer System 2000 NIR/FT-Raman con una potencia de haz de 1400 mW, una resolución de 4 cm^{-1} y haciendo 128 scans por medida.

i) Capacidad de absorción de agua (WU) e incremento de espesor (TI)

Otro procedimiento que se lleva a cabo para la caracterización de las membranas sintetizadas es el de la medida de la capacidad de absorción de agua y su incremento de espesor, con el fin de conocer si se encuentran en los límites impuestos en la bibliografía para un buen funcionamiento del dispositivo de pila de combustible.

Una vez sintetizadas las membranas de ETFE se permite la incorporación de agua en su estructura, lo que provoca un aumento de la conductividad iónica del material [16]. La inclusión de agua en la estructura es, por tanto, una característica positiva de las membranas que a su vez hace que aumente el espesor del material. Para el normal funcionamiento de las mismas, ambos, la absorción de agua y el incremento de espesor, deben tener unos valores característicos, ya que el agua es necesaria para el paso de los iones. Pero si se da una gran absorción, puede llegar al encharcamiento y a una pérdida de eficiencia del sistema.

La membrana después de la síntesis y los múltiples lavados se encuentra en un estado alto de hidratación. Para la medida de la absorción de agua primero se realiza una pesada en una balanza CP225D-0CE (Sartorius) con la membrana hidratada y tras dejarla en un desecador durante 7 días se realiza la misma pesada comparando las diferencias de peso. La medida del espesor, se realiza primero con la membrana hidratada, mediante un calibre digital con precisión de 0.001 mm (Mitutoyo) y después de 7 días se vuelve a realizar la medida comparando los resultados.

j) Capacidad de intercambio iónico (IEC)

Este tipo de caracterización se realiza para conocer la capacidad que las membranas de intercambio aniónico así como del ionómero tienen para la aplicación en pila de combustible alcalina. Esto dará información relevante sobre su funcionamiento como electrolito en medio alcalino.

La técnica consiste en realizar una valoración analítica de los iones que persisten en un medio tras introducir en él un material que pueda intercambiar a su vez iones con el medio [16, 17].

Para las valoraciones se utilizaron tres métodos diferentes dependiendo de la disolución en la que se introducen las membranas previamente. Se sumergen tres membranas iguales en tres disoluciones 1 M diferentes (HCl, KCl y KOH) durante 1 hora, cambiando la disolución cada 20 min. Una vez hecho esto, se lavan las membranas con agua Milli-Q. Las tratadas con HCl y KCl se introducen en botes con 20 ml de NaNO_3 2M durante 24 horas bajo agitación. A su vez también se realizan blancos con 20 ml de NaNO_3 2 M y 2 ml de NaCl 0.1 M para verificar las valoraciones mientras se están realizando. Antes de la medida se acidifica el medio con 2 ml de HNO_3 2 M. La valoración se realiza con AgNO_3 0.02 M, usando un dispositivo Methrohm 848 Titrino Plus automático equipado con un electrodo Ag Titrode. La capacidad de intercambio iónico se calcula a partir del punto final usando la siguiente fórmula:

$$IEC(\text{Cl}^-) = \frac{E_p \times 0.200}{M_{\text{dry}}} \quad (3.1)$$

Donde E_p , el punto final en ml, es el máximo de la primera derivada de la curva de potencial frente al volumen de los datos recogidos. M_{dry} es la masa de la membrana seca previamente medida.

Las membranas tratadas con KOH se lavan y se introducen en una disolución de 20 ml de HCl 0.0999 M durante 24 horas bajo agitación. También en este caso se realizan blancos de comprobación con 20 ml de HCl 0.0999 M. Para el cálculo final de la capacidad de intercambio iónico se realiza mediante la fórmula:

$$IEC(\text{OH}^-) = \frac{n_i(\text{H}^+) - n_f(\text{H}^+)}{M_{\text{dry}}(\text{OH}^-)} \quad (3.2)$$

donde $n_i(\text{H}^+)$ es la cantidad de ácido en que se sumerge la membrana, $n_f(\text{H}^+)$ resultante al final de la valoración y $M_{\text{dry}}(\text{OH}^-)$ es la masa del material seco.

k) Conductividad iónica

La caracterización definitiva para las membranas que serán utilizadas en una pila de combustible es la medida de la conductividad iónica. Éste es uno de los parámetros fundamentales para conocer, antes de la caracterización en monocelda si la membrana puede funcionar de manera adecuada.

La conductividad iónica da información directa de la facilidad al paso de iones a través de la membrana y por tanto, de su funcionamiento como polímero intercambiado de iones [18]. Para la obtención de la medida experimental se usa la espectroscopía de impedancia electroquímica trabajando bajo condiciones de circuito abierto. Se coloca la membrana entre dos electrodos conductores y se impone un potencial senoidal entre los dos, de tal manera que se pueda obtener la impedancia del sistema. El corte con el eje real de la impedancia será el correspondiente con la resistencia de la membrana. La conductividad iónica a partir de este dato se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{l}{Z' \times A} \quad (3.3)$$

donde l es el espesor de la membrana, Z' es el valor de la componente real de la impedancia (la resistencia) y A es el área de la membrana en contacto con los electrodos.

En esta Tesis Doctoral se han utilizado dos procedimientos diferentes, pero equivalentes, para el cálculo de la conductividad iónica. En el primer caso la membrana se dispone entre dos telas de carbono utilizadas estas como electrodos. Estas se presan a 60 °C y $3 \cdot 10^5$ Pa durante 3 min. Tras esto, se sitúa el ensamblado entre dos placas de grafito. Todo esto sumergido en agua Milli-Q en un recipiente cerrado cilíndrico (Figura 17) y a su vez en

un horno. Para la medida de impedancia se ha utilizado un potencióstato/galvanostato (Scribner Associates) controlado a su vez por el software ZView (Scribner Associates).

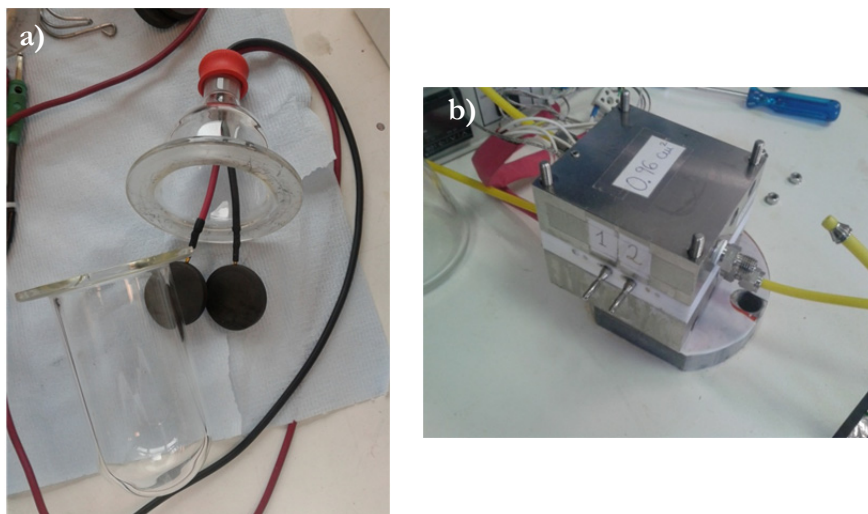


Figura 17. Celda de conductividad con (a) electrodos de grafito y (b) electrodos de Pt

El otro sistema utilizado para la medida de la conductividad es una celda de acero con dos placas de teflón en el medio y estas con láminas de Pt en cada una de ellas. De esta manera la membrana se introduce entre las placas de teflón y se mide la conductividad entre las láminas de Pt situadas a cada cara de la membrana, con la finalidad de medir su conductividad. Además de las salidas electrónicas conectadas al Pt, la celda cuenta con salida y entrada de gases en cada una de las partes con el fin de poder introducir humectación en la celda. Para el control de la humedad se conecta con a un humectador tubular calefactado que permite la entrada de gas a través del agua del interior y el arrastre de esta como vapor hacia el interior de la celda de conductividad. Además, la celda cuenta con resistencias internas que, junto a un controlador de temperatura permiten medidas a diferentes temperaturas. Las medidas de impedancia se realizaron con un potencióstato/galvanostato (Autolab) controlado con su software FRA.

I) Permeabilidad al metanol

La permeabilidad al metanol se determina mediante voltametría cíclica en una celda bicámara de teflón. La celda se compone de dos compartimentos de 100 ml cada uno, con una ventana de 2 cm x 2 cm en la parte central de su unión, donde se colocará la membrana (Figura 18). El compartimento izquierdo se llena con H_2SO_4 0.5M, y el derecho con H_2SO_4 0.5M + CH_3OH 1M. En el izquierdo se colocan el electrodo de trabajo y el de referencia, y en el derecho el contraelectrodo. Durante la realización de los experimentos ambos compartimentos se mantienen en atmosfera inerte para lo que se borbotea con N_2 con el fin de eliminar la presencia de O_2 en la celda. Previamente a la medida se realiza una recta de calibrado de donde se obtiene la pendiente K, fundamental para los cálculos posteriores.

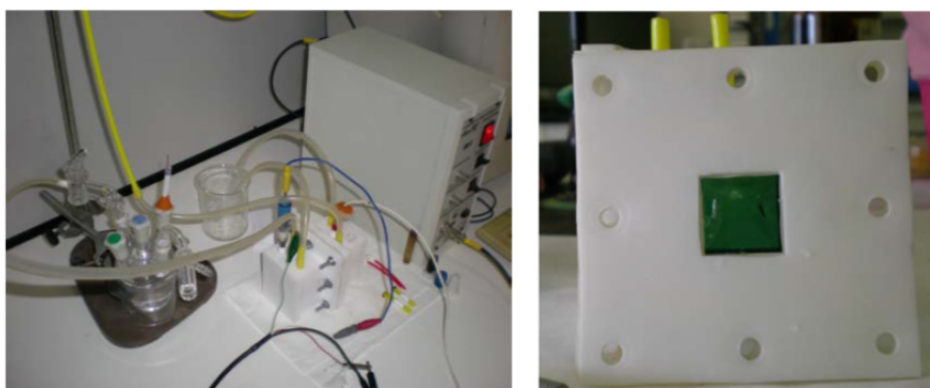


Figura 18. Celdas de trabajo y potenciostato/galvanostato

3.5.2 Caracterización electroquímica

Las reacciones electroquímicas son las responsables de las transformaciones químicas que sufren las sustancias cuando estas son sometidas a un proceso de paso de corriente eléctrica a su través. Uno de los objetivos de esta Tesis Doctoral es el estudio del comportamiento de los electrocatalizadores sintetizados en monocelda. Éste tipo de caracterización requiere el uso de cantidades importantes de catalizadores así como de otros elementos como son las membranas y las telas de carbono que resultan caros. El estudio en pila de combustible además requiere flujos de oxígeno y

combustibles elevados incrementando el coste. Generalmente, previo paso al estudio de la monocelda y con el fin de conocer el comportamiento de los catalizadores y su aplicabilidad, se realiza un estudio electroquímico en celda de tres electrodos.

a) Generalidades

Las medidas electroquímicas se llevan a cabo en una celda con cinco aberturas en su parte superior (Figura 19a). Dos de ellas son utilizadas para las entradas y salidas de gas inerte, en este caso N_2 , con el fin de desoxigenar el electrolito acuoso usado en la celda, 0.5M H_2SO_4 (Merck). Cuando se quiere estudiar la tolerancia del catalizador ante la presencia de metanol u otros combustibles se añaden al electrolito. Las otras tres bocas restantes se utilizan para alojar los tres electrodos:

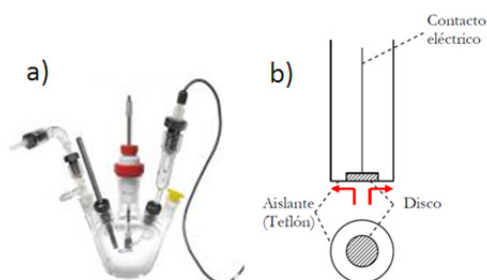


Figura 19. a) Imagen de la celda y b) esquema de electrodo de disco rotatorio

- Electrodo de Referencia (RE): $Hg/HgSO_4$ ó electrodo reversible de hidrógeno (RHE)
- Contraelectrodo (CE): Placa de Au o hilo de Pt
- Electrodo de Trabajo (WE): Electrodo rotatorio de carbono vítreo (Figura b) de 0.071 ó 0.196 cm^2

Previo a cada ensayo se pule la superficie del electrodo de trabajo con alúmina de 0.05 μm , se limpia con agua Milli-Q y se coloca la tinta preparada con el catalizador a caracterizar en el electrodo. Las tintas a utilizar en los ensayos se prepararon de dos formas diferentes. La primera usando 5 mg de catalizador y dispersando mediante ultrasonidos en 0.7 mg de agua Milli-Q y 30 μl de ionómero de Nafion[®] al 5% (Aldrich). Una vez realizada la suspensión en ultrasonidos se añaden 5 μl sobre el WE de 0.071 cm^2 . El otro método denominado “capa fina” consiste en dispersar 1 mg de catalizador en 1 ml de agua Milli-Q mediante ultrasonidos y una vez que esté homogeneizado se toma una alícuota de la dispersión (20 μl) y se coloca en el WE. Una vez seco se añaden 20 μl de una disolución previamente preparada

de Nafion® 5% en una relación 1:100 con agua Milli-Q y al secar se obtiene el WE a analizar.

Se usaron dos electrodos de disco rotatorios diferentes (Figura 19b), el de 0.071 cm^2 controlado por una unidad Metrohm 628-10 y el de 0.196 cm^2 por una unidad PINE. Ambos capaces de llegar hasta las 2500 rpm.

Las medidas electroquímicas fueron realizadas por dos sistemas diferentes potenciostato/galvanostato controlados por ordenador, un EG&G273A y un Autolab PGstat 302N.

La preparación del electrodo de referencia de hidrógeno (RHE) se realizó antes de efectuar cada experimento. Por electrolisis de una disolución 0.5 M de ácido sulfúrico se almacena hidrógeno en un tubo de vidrio cerrado por uno de sus extremos, el cual contiene un alambre de platino en su interior. Este tubo de vidrio es sumergido en una camisa de vidrio cuyo interior es llenado con una disolución también de H_2SO_4 0.5M.

Todos los potenciales que aparecen en esta memoria están referidos al electrodo reversible de hidrógeno (RHE).

b) Voltamperometría lineal y cíclica

Las técnicas voltamperométricas se basan en la variación de manera continua del potencial que se aplica a través de una interfase electrodo-disolución y la medida de la intensidad de corriente resultante. Dentro de este grupo de técnicas se puede distinguir entre la voltametría cíclica y la lineal. La formación de compuestos mediante una reacción electrocatalítica está asociada con una transferencia de carga, es decir, el paso de una corriente eléctrica a través del electrocatalizador. La técnica electroanalítica más versátil para el estudio de la superficie de un electrodo es la voltametría cíclica, cuya eficacia deriva de la capacidad para observar el comportamiento redox de una reacción en un amplio rango de potencial.

El parámetro más relevante en la voltametría es la llamada velocidad de barrido (Vs^{-1}) se trata del tiempo establecido que tarda en pasar el voltaje entre dos valores. El barrido de potencial se puede realizar a distintas

velocidades, cubriendo diferentes intervalos de potencial. La elección de estas variables depende de la respuesta cinética del sistema electroquímico. En ciertas condiciones de perturbación, con determinados procesos electroquímicos se puede lograr un verdadero estado estacionario. A medida que aumenta la velocidad de barrido, disminuye la influencia de los procesos de transporte de materia que condicionan la respuesta estacionaria del sistema, y se ponen de manifiesto los procesos de transferencia de carga. En consecuencia, este método es útil para estudiar procesos de oxidación, reducción, electroadsorción y electrodesorción que ocurren en la interfaz.

La voltamperometría lineales (LV) se realiza entre dos puntos de potencial fijados, uno inicial (E_i) y uno final (E_f) a una velocidad de barrido constante (Figura 20a).

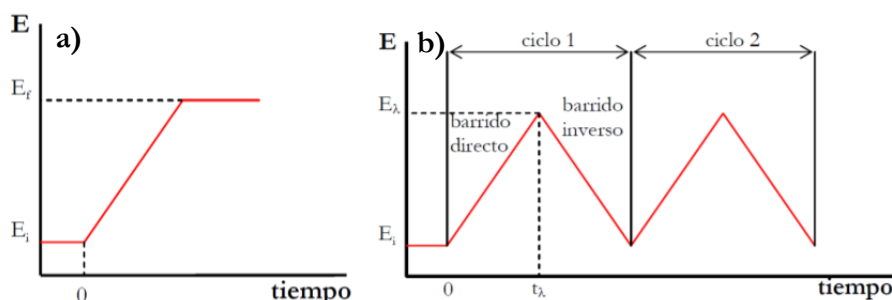


Figura 20. Señal E-t de voltamperometría a) lineal y b) cíclica

La voltametría cíclica (CV) se lleva a cabo entre un potencial inicial (E_i) y un potencial de inversión (E_λ), en el cual se invierte el sentido del barrido y se recorre hasta un potencial (E_f). Cada uno de estos barridos completos se denomina ciclo y puede haber tantos como se considere oportuno. (Figura 20b).

La representación de la corriente obtenida en el electrodo de trabajo respecto al barrido de potencial se denomina voltagrama y es similar a un espectro convencional en la manifestación de una respuesta a la señal de potencial de excitación, presentando máximos de corriente a potenciales característicos de electroadsorción y electrodesorción de los intermedios de reacción [19, 20]. Los parámetros de interés en el voltagrama son las

magnitudes de las corrientes de pico (intensidad de pico anódico i_{pa} y catódico i_{pc}) y su relación (i_{pa}/i_{pc}), y la separación entre los potenciales de pico ($E_{pa}-E_{pc}$).

c) *Medidas de la reacción de reducción de oxígeno (ORR)*

Las medidas voltamperométricas se llevan a cabo en un sistema de tres electrodos anteriormente descrito con H_2SO_4 como electrolito. Para la activación del catalizador se realizan CVs a velocidades de barrido (100 mVs^{-1}) hasta obtener repetibilidad en las medidas. Una vez obtenido esto se llevan a cabo medidas a otras velocidades ($10, 5\text{ mVs}^{-1}$) que servirán como caracterización de fondo de los electrocatalizadores. Se satura la disolución con O_2 puro (Air Liquide) durante 15 min. Tras esto, se realiza una LV a 10 y 5 mVs^{-1} a diferentes velocidades de rotación ($500, 1000, 1500, 2000$ y 2500 rpm) entre 1.1 y 0.05 V . Una vez obtenido el voltagrama correspondiente a la reducción de O_2 en el medio se añade metanol al medio con el fin de ver la tolerancia presentada por el catalizador y se vuelve a realizar la medida de LV a 10 y 5 mVs^{-1} .

El voltagrama típico de la ORR es el mostrado en la Figura 21a mientras que, tras añadir metanol en el electrolito es el representado en la Figura 21b.

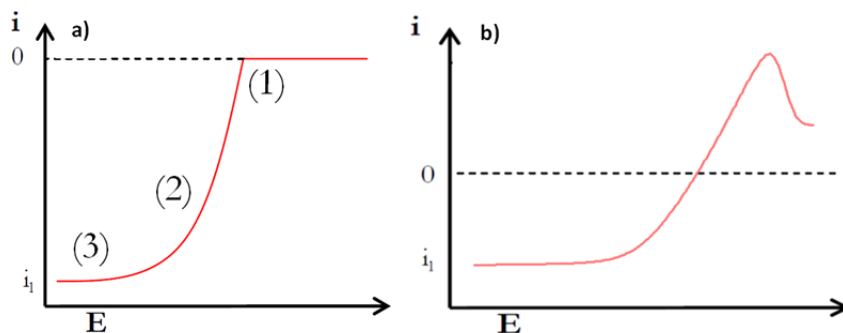


Figura 21. Voltagrama standard de a) ORR y b) ORR con metanol

Este tipo de curvas presentan normalmente tres regiones bien definidas [21]: La zona de control cinético (1), a altos potenciales, la cual está relacionada con el inicio de la reacción, la zona de control mixto (2), a

potenciales medios, y la zona de control difusional (3), a bajos potenciales. En esta última región la intensidad de corriente aumenta con la velocidad de rotación del electrodo de trabajo, y se observa como la curva tiene forma de meseta.

3.5.3 Caracterización de la actividad en monocelda

Tras realizar un estudio electroquímico y físico-químico minucioso se escogen los catalizadores con mejor respuesta electroquímica para su uso en monocelda de acuerdo con los requisitos definidos anteriormente. A partir de aquí se explicarán las técnicas utilizadas tanto para la preparación de los materiales como para caracterizar los catalizadores ya como parte de un todo y aproximándose más a las condiciones de operación reales. Se trata de realizar estudios a tiempos largos de operación, con la finalidad de conocer la durabilidad y tolerancia de los catalizadores a operaciones similares a las que tendría en una aplicación real.

a) Preparación de conjunto membrana-electrodos (MEA)

El conjunto membrana-electrodos (MEA) está formada por una membrana de intercambio iónico situada en medio de dos electrodos. Los electrodos están formados por dos capas, una de difusión de gases, y a su vez de contacto eléctrico para el paso de electrones, y otra catalítica que es la encargada de las reacciones de oxidación o reducción. Para la fabricación de la MEA existen diversos métodos de fabricación [22, 23]. Normalmente la capa catalítica se aplica en forma de tinta sobre la capa difusora de gases que típicamente es papel o tela de carbono. Para la tinta se realiza una suspensión acuosa del catalizador añadiendo a la dispersión el ionómero en la proporción adecuada. Éste es un intercambiador de iones, similar a la membrana, que se encarga del transporte de iones a través de la capa catalítica permitiendo que todo el catalizador sea útil en las reacciones que se llevan a cabo.

Una vez preparada la MEA se tiene que disponer para las medidas como pila de combustible. Tanto el O_2 como el combustible deben introducirse en la misma. Se necesita un dispositivo que permita la entrada de

los reactivos, gases o líquidos así como realizar las medidas de voltaje y corriente. Para ello, se utiliza un dispositivo llamado monocelda que es el encargado de dejar pasar el oxidante y el combustible hasta las capas difusoras, permitiendo la circulación de los electrones por el circuito externo y los iones a través de la membrana. En la Figura 22 se muestra el esquema de una monocelda típica.

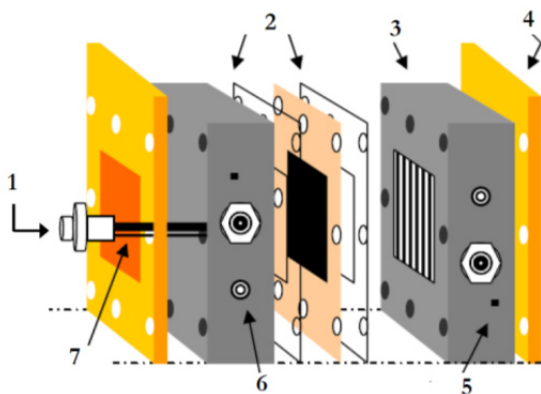


Figura 22. Esquema de la monocelda [24]

Las diferentes partes de la celda van ensambladas mediante tornillos (1), lo que permite una fácil apertura y cierre de la misma, quedando además la fuerza uniformemente distribuida por toda la superficie de la monocelda. Las placas bipolares (4), fabricadas de grafito, se cierran con placas de Cu que soportan resistencias (7), las cuales permiten mantener de forma uniforme y estable la temperatura de la celda. Además, las resistencias van conectadas a un sistema externo de control de temperatura, el cual posee un termopar que se aloja en el orificio (5) situado en un extremo de las placas del sistema de distribución de gases (3). Dichas placas difusoras de gases son de grafito con sistema de distribución de tipo serpentin. Existen además varios orificios con conexión tipo banana (6) que permiten adquirir el voltaje de la monocelda gracias a un sistema de carga eléctrica externo. Finalmente, las juntas de silicona (2) aseguran que el sistema sea estanco. Éstas, poseen un orificio central permitiendo que los gases accedan convenientemente a la MEA.

En esta Tesis Doctoral se seguirá el procedimiento de aerografiado sobre tela o papel de carbono como técnica de preparación de las MEAs.

Para ello se prepara una tinta con un contenido de Pt de $1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ en cátodo y ánodo para las pilas de metanol directo y de $0.4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ en ánodo y cátodo para las pilas alcalinas con hidrógeno como combustible. Los catalizadores, comerciales o sintetizados, se mezclan con agua Milli-Q e isopropanol con el fin de obtener una suspensión y se le añade el ionómero conveniente para cada caso. En el caso de las pilas de intercambio protónico se ha utilizado una disolución al 5% de Nafion[®] siguiendo la siguiente proporción:

$$0.55 = \frac{mg_{\text{catalizador}}}{mg_{\text{catalizador}} + mg_{\text{ionómero 5\%}}} \quad (3.4)$$

La cantidad de Nafion[®] empleada está optimizada, ya que si el contenido de Nafion[®] es muy elevado la resistencia de los electrodos aumenta considerablemente y por tanto el rendimiento de la monocelda disminuye [25].

En el caso del ionómero para pilas de intercambio aniónico se utilizaron dos ionómeros diferentes, uno comercial poli (vinilbenzil) cloruro, mezcla 60/40 de isonómeros 3- y 4- (Sigma Aldrich) y otro sintetizado en el laboratorio y anteriormente descrito.

La tinta preparada se homogeneiza mediante el uso de un procesador de ultrasonidos UP100H (Hielscher). Este tipo de dispositivos ayudan a una rápida homogeneización de la suspensión, disminuyendo mucho el tiempo necesario para el aerografiado con respecto a los baños ultrasónicos usados tradicionalmente. Una vez preparada y dispersada la tinta, el siguiente paso es el esprayado de la misma sobre las capas difusoras de gases. Normalmente la tela o papel de carbono cuenta con un tratamiento superficial sobre una de sus caras con una capa fina microporosa (MPL) de carbono mezclada con PTFE. Esto favorece el funcionamiento posterior de la MEA ya que, por un lado, permite un buen desalojo del agua formada en el cátodo y de la humedad de la membrana y, por otro lado, mejora las condiciones para el pintado de los electrodos ya que absorbe mejor la tinta, dando lugar a una capa catalítica más homogénea. En este trabajo se han usado dos tipos

diferentes de capas difusoras, una de tela de carbono (ELAT GDL-LT 1200W) y otra de papel de carbono (Hesler).

Como membranas se han utilizado Nafion[®] 117 (Quintech) sin y con el tratamiento de PANi previamente comentado en las pilas de intercambio protónico y las membranas descritas anteriormente de ETFE y PBI para las pilas alcalinas.

Una vez preparados los electrodos y la membrana se procede al ensamblaje (Figura 23). Para ello se colocan los electrodos a cada lado de la membrana, haciendo que coincidan frente a frente, y se introducen en una prensa hidráulica entre dos placas metálicas con resistencias cilíndricas en su interior y conectadas a un control de temperatura. Se prensa el conjunto a $5 \cdot 10^5$ Pa y se aumenta la temperatura desde temperatura ambiente hasta 100 °C donde permanece 2 min.

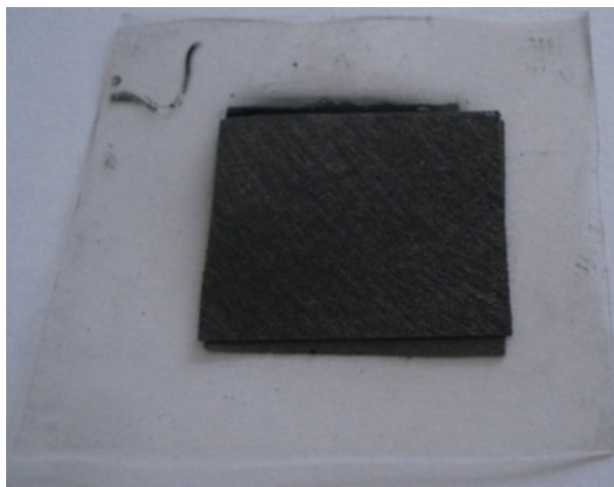


Figura 23. Aspecto del conjunto membrana-electrodos tras el ensamblaje

b) Curvas de polarización y potencia

La caracterización básica de las pilas de combustible se realiza a partir de las curvas de polarización y potencia. Partiendo de circuito abierto, se impone a través de un cuadro de resistencias una corriente al sistema para, a su vez, determinar el voltaje correspondiente. A partir de la medida de voltaje frente a la corriente se calcula la potencia ($P = V \cdot I$), que puede

representarse frente a la corriente. Los datos así obtenidos son los más relevantes de la pila de combustible ya que muestran la validez de la misma como convertidor de energía. Aportan información sobre las posibilidades del sistema desde el punto de vista de la aplicación, debido a que no hay que perder de vista que el fin último de una pila de combustible es la generación de energía para su uso posterior.

La curva de polarización es una voltametría lineal registrada entre el valor del potencial a circuito abierto, y por tanto corriente nula, y un valor próximo al cortocircuito. En este caso el sistema cuenta con un electrodo de referencia y un contraelectrodo cortocircuitados y unidos a su vez al electrodo negativo, el ánodo. El electrodo de trabajo, positivo, se conecta al cátodo.

Las curvas de polarización y potencia se realizan usando una estación de ensayo FCTS (Arbin), como se muestra en la Figura 24, y el software MITS Pro. Las medidas se realizan mientras la pila de combustible se encuentra en operación, es decir, mientras se le suministra el combustible y el oxidante. Los flujos utilizados han sido de $0.2 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ y $1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, de O_2 y metanol 2 M respectivamente y sobrepresión de 3 bares en el cátodo. Además, la celda se calienta para la operación a 90°C . Siempre previo a las medidas de polarización se realiza una activación de las MEAs que consiste en diferentes procesos: realizar curvas de polarización previas; activar los elementos de la MEA a altas corrientes, cercanas al cortocircuito, con el fin de generar agua e hidratar la membrana; o realizar medidas de impedancia. La finalidad de todos estos procesos es contar con medidas reproducibles para que así sean válidas para el análisis. Solo cuando se obtienen curvas de polarización reproducibles se inician los ensayos. La medida de polarización se realiza a $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ con el fin de obtener una medida suficientemente lenta como para poder ver los distintos procesos que se llevan a cabo pero, a su vez, suficientemente rápida como para que el sistema no varíe demasiado durante la adquisición de datos.



Figura 24. Monocelda preparada para la entrada de gases en la estación Arbin FCTS

c) Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

La espectroscopía de impedancia electroquímica es una técnica frecuentemente utilizada en el campo de la electroquímica, principalmente en lo relativo al análisis de la corrosión pero también en menor medida, en la caracterización de pilas de combustible. En esta Tesis Doctoral se hace un estudio minucioso, a partir de dicha técnica, del comportamiento de los diferentes componentes de la MEA.

La impedancia es la oposición que ofrece un sistema al paso de la corriente [26, 27]. Se trata de una generalización de la Ley de Ohm para sistemas con paso de corrientes alterna. La medida de impedancia se realiza aplicando una perturbación periódica conocida (corriente o voltaje) y adquiriendo la respuesta resultante (voltaje o corriente).

Para que la medida sea correcta ha de cumplir 4 principios fundamentales: causalidad, linealidad, estabilidad y valor finito [28, 29]. La causalidad se consigue si la respuesta no precede a la perturbación, es decir, si no existe ruido que perjudique a la medida [30]. La linealidad implica que la respuesta del sistema ha de estar relacionada con la excitación mediante una ecuación diferencial lineal [31] y para que esto ocurra, se deben aplicar pequeñas perturbaciones al sistema [32]. El principio de estabilidad señala

que, después de realizada la medida, el sistema ha de quedar en el mismo estado previo a la medida [33], por lo que el sistema electroquímico tiene que ser previamente activado y estabilizado, siendo este el principio que más fallos presenta habitualmente. Por último, para cumplir la condición de valor finito, la impedancia ha de tener un valor finito en el espectro de frecuencia analizado, lo que en la práctica no presenta ningún problema.

La impedancia electroquímica se lleva a cabo mediante pequeñas excitaciones en la señal, obteniendo una respuesta pseudolineal. En un sistema lineal o pseudolineal la respuesta a una corriente senoidal es una senoidal de la misma frecuencia pero desfasada con respecto a la señal aplicada. La señal de excitación en función del tiempo se expresa como:

$$I_t = I_0 \sin(\omega t) \quad (3.5)$$

donde I_t es la corriente a un tiempo t , I_0 es la amplitud de la señal y ω , en $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$, es la frecuencia de la señal. La respuesta de potencial con respecto al tiempo será:

$$E_t = E_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (3.6)$$

siendo ϕ el desfase en frecuencia con respecto a la señal de corriente aplicada.

De este modo se puede expresar la impedancia de forma análoga a la ley de Ohm ($R=E/I$) utilizando las ecuaciones anteriores:

$$Z = \frac{I_0 \sin(\omega t)}{E_0 \sin(\omega t + \phi)} = \frac{Z_0 \sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (3.7)$$

así se puede ver como la impedancia a una frecuencia conocida es función únicamente de Z_0 y ϕ .

Si se utilizan las relaciones de Euler:

$$\exp(j\phi) = \cos(\phi) + j \sin(\phi) \quad (3.8)$$

donde j es el número imaginario y se aplican estas relaciones a las ecuaciones (1) y (2) se obtiene:

$$I_t = I_0 \exp(j\omega t) \quad (3.9)$$

$$E_t = E_0 \exp(j\omega t - \phi) \quad (3.10)$$

Y, por lo tanto, la impedancia total se expresará como:

$$Z(\omega) = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0 (\cos \phi + j \sin \phi) \quad (3.11)$$

Aquí se ve cómo la impedancia se puede descomponer en dos partes, una real y otra imaginaria.

Existen varias maneras de representar dicha magnitud. Una de las más utilizadas es el llamado diagrama de Nyquist, que enfrenta la parte imaginaria de la impedancia en el eje Y y la parte real en el eje X, ver Figura 25.

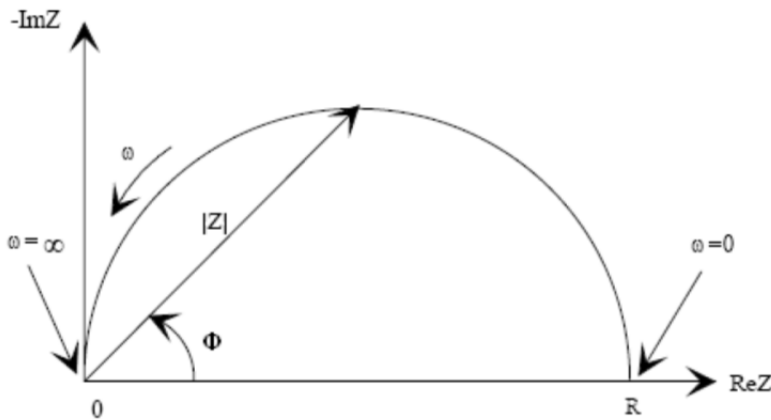


Figura 25. Diagrama de Nyquist

En este diagrama la impedancia a una frecuencia conocida puede representarse como un vector de longitud $|Z|$. El ángulo formado entre el vector y el eje X representa el ángulo de fase (ϕ).

Otra representación ampliamente utilizada en la EIS es el llamado diagrama de Bode que a su vez se descompone en dos, el de módulo y el de

fase. En ambos casos el eje X es el logaritmo de la frecuencia de la señal y el eje Y es, en un caso el logaritmo del valor absoluto de la impedancia y en otro el ángulo de fase (Figura 26).

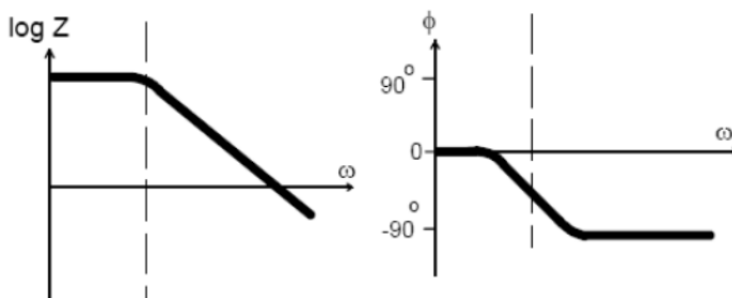


Figura 26. Diagramas de Bode

Una vez realizadas las medidas una de las maneras más útiles para su caracterización es mediante la comparación con un circuito eléctrico equivalente. Esto consiste en buscar un sistema eléctrico sencillo que tenga una respuesta similar a la presentada por el sistema bajo estudio. De esta manera se puede disponer de un sistema con unos componentes que simulan el comportamiento del sistema real. Además de eso, las reacciones que ocurren en la pila de combustible pueden ser analizadas permitiendo conocer la eficiencia de los catalizadores en las distintas reacciones. Por otro lado el corte con el eje real en el diagrama de Nyquist da información de la resistividad del sistema, en este caso la pila de combustible y, de manera real, este valor puede asociarse con la resistencia del electrolito sólido, en este caso la membrana.

Por todo esto, la EIS es una técnica muy útil a la vez que rápida para conocer mejor el sistema y poder saber qué pasos seguir para su mejora. En este trabajo se da una gran importancia a la durabilidad de las pilas de combustible y, esta propiedad, también puede ser analizada a partir de dicha técnica. Analizando las variaciones de impedancia a diferentes tiempos se puede saber cuáles son los componentes del sistema más sensibles al paso del tiempo, es decir, aquellos que se degradan con mayor facilidad.

Estas medidas se realizan siempre con la pila de combustible en operación, es decir, suministrándole en todo momento combustible y oxidante a la monocelda. Para la realización de las medidas se ha utilizado un potenciostato/galvanostato Autolab PGstat 302N controlado con el software NOVA 1.6. Para el cálculo y simulación de los circuitos equivalentes se ha utilizado el programa ZView (Scribner Associates). Se realizan medidas en modo galvanostático a diferentes corrientes con el fin de caracterizar el comportamiento del sistema en diferentes zonas de las curvas de polarización.

Con respecto al circuito equivalente (Figura 27), el utilizado dispone de dos constantes de tiempo diferenciadas, siendo característico de pilas de combustible de metanol directo [34].

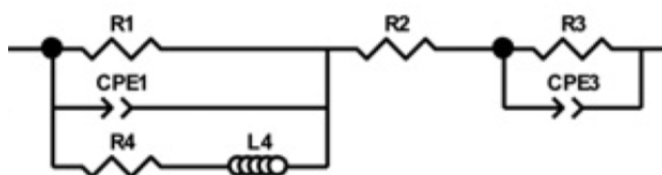


Figura 27. Esquema del circuito equivalente utilizado

El circuito utilizado en la simulación en este trabajo consta de tres elementos diferenciados: resistencias (R), elementos de fase constante (CPE) e inductancias (L).

La resistencia en una pila de combustible puede ser de varios tipos. Por un lado, la resistencia eléctrica, que se suele omitir, ya que tanto los circuitos externos como los componentes cuentan con una conductividad alta y, por tanto, una resistencia cercana a 0Ω . Por otro lado, la resistencia iónica es la referida al paso de iones a través de la membrana y es, por lo tanto, una cualidad intrínseca a ésta. Las resistencias de transferencia de carga y masa están asociadas a los electrodos y a los rangos de corriente a los que se realicen las medidas. La fórmula que expresa la impedancia de una resistencia es:

$$Z_R(\omega) = R \quad (3.12)$$

Donde R es el valor nominal de la resistencia. La única componente que tiene es real y no está relacionada con la frecuencia a la que se realice la medida.

El siguiente elemento del sistema es el llamado elemento de fase constante o CPE. Éste es un componente no intuitivo y que fue enunciado para dar respuesta a comportamientos de dispositivos reales. Se crea al ver que en los diagramas de Nyquist, en muchos casos, se obtenían semicírculos pero que estos no eran perfectos, sino achatados como un arco de circunferencia. Eso es lo que hace que tengan un cierto ángulo de desplazamiento. La impedancia del CPE viene dada por:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{CPE \cdot (j \cdot \omega)^n} \quad (3.13)$$

Donde CPE es el valor de proporcionalidad y n es el grado de desplazamiento de fase, tomando valores entre -1 y 1. En este caso puede verse como la impedancia tiene parte real y parte imaginaria y varía en función de la frecuencia de la medida. Puede decirse que, dado el valor de n, el CPE puede comportarse como: una resistencia (n=0; R=1/CPE), un condensador (n=1; C=CPE), una inductancia (n=-1; L=1/CPE) o, incluso, un elemento difusional Warburg (n=0.5). El comportamiento físico relacionado con un condensador suele representarse con una interfase. En ese caso, cuando se usa un CPE con n próximo a 1 simboliza una distorsión de la capacitancia de una interfase debido a rugosidad superficial, entre otras cosas.

El último tipo de elemento que hay en el circuito es la inductancia. La inductancia es el campo magnético generado al pasar una corriente eléctrica por un inductor. Más en concreto, en el caso de la pila de combustible, este tipo de elemento se relaciona con la adsorción de especies en la superficie del electrodo. En el caso aquí estudiado de pilas de metanol directo esto se explica por la adsorción de CO u otras especies intermedias de reacción en

los electrodos, principalmente en el ánodo pero también en el cátodo debido al crossover de metanol. La fórmula que describe la impedancia de una inductancia es:

$$Z_L = L \cdot (j \cdot \omega) \quad (3.14)$$

donde L es el valor nominal de la inductancia. En este caso el valor de la impedancia será imaginario y dependiente de la frecuencia.

En el caso del circuito equivalente utilizado puede hacerse una distinción entre tres partes. La primera de ellas está relacionada con R_2 y es debido a la resistencia iónica propia de la membrana. La impedancia de la membrana sería:

$$Z_{Memb} = R_2 \quad (3.15)$$

En segundo lugar, el conjunto en paralelo de R_3 y $CP3$ está relacionado con el cátodo, siendo estos elementos los que simulan la ORR que tiene lugar en este caso. Los valores que tomen en las resistencias hablarán de la eficiencia del proceso y, por tanto, de la bondad del catalizador. La impedancia del cátodo estaría representada por:

$$\frac{1}{Z_{Cát}} = \frac{1}{Z_{R_3}} + \frac{1}{Z_{CPE_3}} = \frac{1}{R_3} + \frac{1}{1/C_3(j\omega)^{n_3}} = \frac{1+R_3C_3(j\omega)^{n_3}}{R_3} \Rightarrow Z_{Cát} = \frac{R_3}{1+R_3C_3(j\omega)^{n_3}} \quad (3.16)$$

Por último, la parte más compleja del circuito está representada por, como en el caso anterior, una resistencia ($R1$) y un CPE ($CPE1$), pero estos, a su vez, se encuentran en paralelo con una resistencia ($R4$) y una inductancia ($L4$) en serie. La unión de $R1$ y $CPE1$ en paralelo serán los encargados de simular el comportamiento anódico y, por lo tanto, la eficiencia en la MOR. $R4$ y $L4$ estarán encargados de evaluar las adsorciones del CO o de los intermedios de reacción. Éstas ocurren mayoritariamente en la parte anódica, ya que es aquí donde se inyecta el metanol, pero con el paso del tiempo y con el incremento del crossover también puede aparecer en el cátodo. Dado que los procesos involucrados en ambos lugares son iguales, las constantes de tiempo son las mismas por lo que, en este caso, estos procesos anódicos y

catódicos no pueden ser separados y se contemplan como parte de un todo. La impedancia de la parte anódica junto a la debida a la adsorción de especies se puede representar como:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{Z_{\dot{A}n}} &= \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_{CO}} = \frac{1 + R_1 C_1 (j\omega)^{n_1}}{R_1} + \frac{1}{R_4 + j\omega L_4} \\
 &= \frac{R_4 + j\omega L_4 + R_1 + R_1 R_4 C_1 (j\omega)^{n_1} - C_1 \omega^2 R_1 L_4}{R_1 (R_4 + j\omega L_4)} \Rightarrow Z_{C\dot{a}t} \\
 &= \frac{R_1 R_4 + R_1 L_4 j\omega}{R_4 + j\omega L_4 + R_1 + R_1 R_4 C_1 (j\omega)^{n_1} + R_1 C_1 L_4 \omega^{1+n_1}} \quad (3.17)
 \end{aligned}$$

Si se realizara un sumatorio de las diferentes partes se obtendría la impedancia total del sistema, y esta sería:

$$\begin{aligned}
 Z_{Total} &= Z_{C\dot{a}t} + Z_{Memb} + Z_{\dot{A}n} = \\
 &= \frac{R_3}{1 + R_3 C_3 (j\omega)^{n_3}} + R_2 + \frac{R_1 R_4 + R_1 L_4 j\omega}{R_4 + j\omega L_4 + R_1 + R_1 R_4 C_1 (j\omega)^{n_1} + R_1 C_1 L_4 (j\omega)^{n_1+1}} \quad (3.18)
 \end{aligned}$$

El estudio de la impedancia del sistema y su ajuste a circuitos equivalentes permite la valoración de las diferentes partes del dispositivo, separando las distintas variables y consiguiendo un mejor conocimiento de las causas de fallo del dispositivo al comparar su comportamiento antes y después de los ensayos de durabilidad.

A partir de las técnicas presentadas en este capítulo se desarrollará un estudio de las DMFCs y de sus componentes ante ensayos de durabilidad haciendo hincapié en las causas de fallo y en las posibles soluciones a estos problemas. A partir de un conocimiento exhaustivo de los procesos que ocurren en las pilas de combustible objeto de estudio, se pueden implementar mejoras que permitan aumentar la durabilidad de los dispositivos, así como sus prestaciones, para su uso en aplicaciones reales, principal objetivo de esta investigación.

3.6 Bibliografía

- [1] Larcher D, Patrice R. Preparation of metallic powders and alloys in polyol media: A thermodynamic approach. *Journal of Solid State Chemistry*. 2000;154:405-11.
- [2] Wang Y, Ren J, Deng K, Gui L, Tang Y. Preparation of tractable platinum, rhodium, and ruthenium nanoclusters with small particle size in organic media. *Chemistry of Materials*. 2000;12:1622-7.
- [3] Lee K, Zhang J, Wang H, Wilkinson DP. Progress in the synthesis of carbon nanotube- and nanofiber-supported Pt electrocatalysts for PEM fuel cell catalysis. *J Appl Electrochem*. 2006;36:507-22.
- [4] Makino K, Furukawa K, Okajima K, Sudoh M. Optimization of the sputter-deposited platinum cathode for a direct methanol fuel cell. *Electrochimica Acta*. 2005;51:961-5.
- [5] Silva VS, Weisshaar S, Reissner R, Ruffmann B, Vetter S, Mendes A, et al. Performance and efficiency of a DMFC using non-fluorinated composite membranes operating at low/medium temperatures. *Journal of Power Sources*. 2005;145:485-94.
- [6] Tripathi BP, Shahi VK. Organic-inorganic nanocomposite polymer electrolyte membranes for fuel cell applications. *Progress in Polymer Science*. 2011;36:945-79.
- [7] Varcoe JR, Slade RCT. Prospects for alkaline anion-exchange membranes in low temperature fuel cells. *Fuel Cells*. 2005;5:187-200.
- [8] Varcoe JR, Slade RCT, Lam How Yee E, Poynton SD, Driscoll DJ, Apperley DC. Poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene)-derived radiation-grafted anion-exchange membrane with properties specifically tailored for application in metal-cation-free alkaline polymer electrolyte fuel cells. *Chemistry of Materials*. 2007;19:2686-93.
- [9] Fernández-Ruiz R, Capmany J. Determination of the rare-earth: Nb mass ratio in doped LiNbO₃ by the TXRF technique. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2001;16:867-9.
- [10] Mascarós SM, Yates M, Sastre E, Ferreira P, Coronado JM, López A, et al. *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*. Madrid: CSIC; 2002.
- [11] Kraus W, Nolze G. POWDER CELL - a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *Journal of Applied Crystallography*. 1996;29:301-3.
- [12] Radmilovic V, Gasteiger HA, Ross PN. Structure and chemical-composition of a supported Pt-Ru electrocatalyst for methanol oxidation. *Journal of Catalysis*. 1995;154:98-106.
- [13] Wanger CD, Riggs WM, Davis LE, Moulder JF, Muilenberg GE. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*: Heyden & Son Ltd.; 1981.
- [14] Wendlandt WWM. *Thermal Analysis*. New York: John Wiley & Sons; 1986.

- [15] Keattch CJ, Dollimore D. An Introduction to Termogravimetry. London: Heyden & Son Ltd.; 1975.
- [16] Tongwen X, Weihua Y. Fundamental studies of a new series of anion exchange membranes: membrane preparation and characterization. *Journal of Membrane Science*. 2001;190:159-66.
- [17] Herman H, Slade RCT, Varcoe JR. The radiation-grafting of vinylbenzyl chloride onto poly(hexafluoropropylene-co-tetrafluoroethylene) films with subsequent conversion to alkaline anion-exchange membranes: optimisation of the experimental conditions and characterisation. *Journal of Membrane Science*. 2003;218:147-63.
- [18] Slade RCT, Varcoe JR. Investigations of conductivity in FEP-based radiation-grafted alkaline anion-exchange membranes. *Solid State Ionics*. 2005;176:585-97.
- [19] McBreen J, Mukerjee S. In situ X-ray absorption studies of a Pt-Ru electrocatalyst. *Journal of the Electrochemical Society*. 1995;142:3399-404.
- [20] Van Benschoten JJ, Lewis JY, Heineman WR, Roston DA, Kissinger PT. Cyclic voltammetry experiment. *Journal of Chemical Education*. 1983;60:772-6.
- [21] Mentus SV. Oxygen reduction on anodically formed titanium dioxide. *Electrochimica Acta*. 2004;50:27-32.
- [22] Litster S, McLean G. PEM fuel cell electrodes. *Journal of Power Sources*. 2004;130:61-76.
- [23] Frey T, Linardi M. Effects of membrane electrode assembly preparation on the polymer electrolyte membrane fuel cell performance. *Electrochimica Acta*. 2004;50:99-105.
- [24] Electrochem Inc. <http://fuelcell.com/fuel-cell-hardware/>
- [25] Qi Z, Kaufman A. Low Pt loading high performance cathodes for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2003;113:37-43.
- [26] Bard AJ, Faulkner LR. *Electrochemical Methods*. New York: J. Wiley & Sons; 1980.
- [27] Loveday D, Peterson P, Rodgers B. Evaluation of organic coatings with electrochemical impedance spectroscopy. Part 1: Fundamentals of electrochemical impedance spectroscopy. In: Instruments G, editor.: JCT Coatings Tech; 2004.
- [28] Macdonald DD. Some advantages and pitfalls of electrochemical impedance spectroscopy. *Corrosion*. 1990;46:229-42.
- [29] Orazem ME, Esteban JM, Moghissi OC. Practical applications of the Kramers-Kronig relations. *Corrosion*. 1991;47:248-59.
- [30] Macdonald DD, Sikora E, Engelhardt G. Characterizing electrochemical systems in the frequency domain. *Electrochimica Acta*. 1998;43:87-107.
- [31] Polo Sanz JL. Modelado de diagramas de impedancia en procesos de corrosión. Madrid 1999.

- [32] Agarwa P, Orazem ME, Garcia-Rubio LH. Measurement models for electrochemical impedance spectroscopy. I. Demonstration of applicability. *Journal of the Electrochemical Society*. 1992;139:1917-27.
- [33] Gabrielli C, Keddam M, Takenouti H. Kramers-Kronig transformation in relation to the interface regulating device. *ASTM Special Technical Publication*. 1188 ed1993. p. 140-53.
- [34] Seo SH, Lee CS. Impedance characteristics of the direct methanol fuel cell under various operating conditions. *Energy and Fuels*. 2008;22:1204-11.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Estudio de durabilidad en medio ácido

Las pilas de combustible de metanol directo (DMFC) despiertan un gran interés por sus grandes posibilidades para aplicaciones portátiles, debido a la facilidad de almacenamiento de su combustible a diferencia de las pilas tradicionales de H_2 . Pero, pese a tener una mayor densidad energética, esta no se ve reflejada en las densidades de corriente y potencia de los dispositivos reales. Esto se debe a diferentes razones, siendo una de las más importantes la pérdida de eficiencia debida al fenómeno de crossover de metanol desde el ánodo hasta el cátodo. Existen multitud de estudios [1-3] que contrastan que la alta permeabilidad al metanol de las membranas de Nafion[®], normalmente usadas como estándar en las PEMFC, supone un importante problema y una trascendental fuente de degradación del dispositivo, lo que conlleva bajas eficiencias y, sobretodo, un gran decrecimiento en durabilidad. Es por eso que se trata de encontrar alternativas capaces de evitar la influencia del fenómeno de crossover de metanol sobre la DMFC. Para ello, en esta Tesis se presentan dos estrategias de trabajo: la síntesis de catalizadores catódicos con alta tolerancia a la presencia de metanol, por lo que no pierden actividad en la reducción de O_2 ; y la preparación de membranas basadas en Nafion[®] con PANi, que son menos permeables al metanol evitando, por tanto, el paso a través de ella.

En lo referente a la síntesis de catalizadores se trata de añadir co-catalizadores al Pt que eviten el envenenamiento que este sufre ante la presencia de sustancias adsorbidas sobre su superficie y permitiendo la correcta ORR. Para ello, y a partir de trabajos previos del grupo de

investigación [4] se decide añadir Ru en estado oxidado a los catalizadores, ya que este es capaz de evitar la oxidación del metanol sobre el Pt. De este modo, los OH⁻ formados en la superficie de Ru reaccionan con el CO, permitiendo su oxidación a CO₂ y su consiguiente salida de la zona catódica. Dada esta cualidad de los compuestos con Ru se procederá a sintetizar dos catalizadores: Ru-Pt/C-PP y PtCoRu/C. El primero de ellos, además de presentar a priori una mejora por la adición de Ru, se soporta sobre carbono tratado con polipirrol y esto, ya indicado previamente en otros trabajos [5, 6], consigue una mejoría de la dispersión del catalizador, lo que supondrá a la larga un aumento de la superficie activa y la ralentización de fenómenos de aglomeración típicos de los catalizadores con trabajo a tiempos largos de operación. El otro catalizador PtCoRu/C contiene, además de Ru con cierto grado de oxidación, Co como co-catalizador, el cual se ha demostrado que mejora el funcionamiento del Pt para la ORR, disminuyendo el sobrepotencial y favoreciendo su poder catalizador [7].

Por último, la estrategia con respecto a la membrana consiste en añadir un polímero conductor, en este caso polianilina (PANi), a la estructura de la membrana de Nafion[®] 117 con el fin de taponar parte de los poros de la membrana y haciendo así que la permeabilidad de metanol a través de ella disminuya. Esto, a su vez, supondrá una dificultad añadida para el intercambio protónico de la membrana ya que obstaculiza también el paso a través de ella. Por ello, ha de llegarse a un compromiso entre la permeabilidad y la conductividad protónica de la membrana que estarán posteriormente relacionada con la densidad de corriente y potencia máximas obtenidas del dispositivo.

El problema del crossover empieza a hacerse notar desde un primer momento en las DMFC pero es con el tiempo cuando toma una mayor relevancia, por lo que se realizan medidas, en primer lugar, a tiempos cortos de operación y, después, a tiempos largos, para hacer un estudio sobre los diferentes elementos del dispositivo y sobre las mejoras que estos suponen frente a los elementos estándares de las DMFC: Pt/C como catalizador catódico y Nafion[®] 117 como electrolito sólido.

4.1.1 Síntesis de catalizadores

Los catalizadores de Pt/C y PtRu/C utilizados como estándares en cátodo y ánodo, respectivamente, se adquieren de Johnson Matthey. El PtRu/C tiene una composición nominal metálica del 30% en masa, siendo el 20% Pt y el 10% Ru, mientras que en el caso del Pt/C comercial su composición es del 40% en masa de Pt. Ambos están soportados sobre carbono Vulcan[®] XC-72R.

Por otra parte, con el fin de estudiar diferentes catalizadores tolerantes al crossover de metanol, se han sintetizado en el laboratorio diferentes materiales. La preparación de los catalizadores de Ru-Pt/C-PP y PtCoRu/C se realizó en colaboración del grupo de Energía y Química Sostenibles (EQS) del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC. Ambos se prepararon mediante el método de los polioles [8, 9], partiendo de una disolución de precursores metálicos (H_2PtCl_6 , RuCl_3 y CoCl_2) en etilenglicol. En primer lugar, para el material de Ru-Pt/C-PP, se añadió primero el RuCl_3 y se disolvió por completo siguiendo los pasos del proceso para su preparación; una vez finalizado, se añadió el precursor del Pt disuelto y se fue añadiendo gota a gota una disolución del soporte de carbono y polipirrol (C-PP). Se dejó reaccionar hasta la completa reducción de los precursores metálicos. Para sintetizar el material PtCoRu/C se añadieron los tres precursores al mismo tiempo y después se añadió el soporte de carbono gota a gota. Tras el proceso de filtrado, lavado y secado de ambos materiales se obtuvieron sendos catalizadores para su estudio. El proceso de síntesis utilizado y los pasos llevados a cabo se explica con mayor detenimiento en la parte experimental del manuscrito (Capítulo 3.1).

4.1.2 Caracterización

a) *Físico-química*

En primer lugar se realizó la caracterización físico-química de los catalizadores para conocer su composición atómica, en muchas ocasiones diferente a la nominal estimada de la propia síntesis.

La caracterización del catalizador PtCoRu/C se realizó mediante TXRF, dando como resultado un porcentaje de carga metálica del 36% en masa, siendo un 28% de Pt, un 5% de Co y un 3% de Ru. En el caso del catalizador de Ru-Pt/C-PP, la caracterización se realizó mediante EDS, obteniéndose una carga metálica de un 18% en masa, con un 12% de Pt y un 6% de Ru. Para los catalizadores comerciales los resultados de composición nominales se mantienen en la medida, es decir, 40% de Pt en el Pt/C y 30% metálico en el PtRu/C, donde el 20% es Pt y el 10% es Ru, suponiendo una relación atómica de 1:1.

Una caracterización más exhaustiva de cada catalizador se realiza mediante TEM a fin de obtener su distribución y tamaño de partícula. En la Figura 28 se pueden ver sendas micrografías de los materiales sintetizados. Ambos muestran una buena dispersión, siendo mejor la obtenida en el catalizador de Ru-Pt/C-PP, ya que no presenta ninguna zona de aglomerados siendo muy homogénea a lo largo de todo el soporte. Esta excelente dispersión se debe a que la adición de polipirrol al soporte facilita la perfecta incorporación del catalizador a lo largo de todo el material [5].

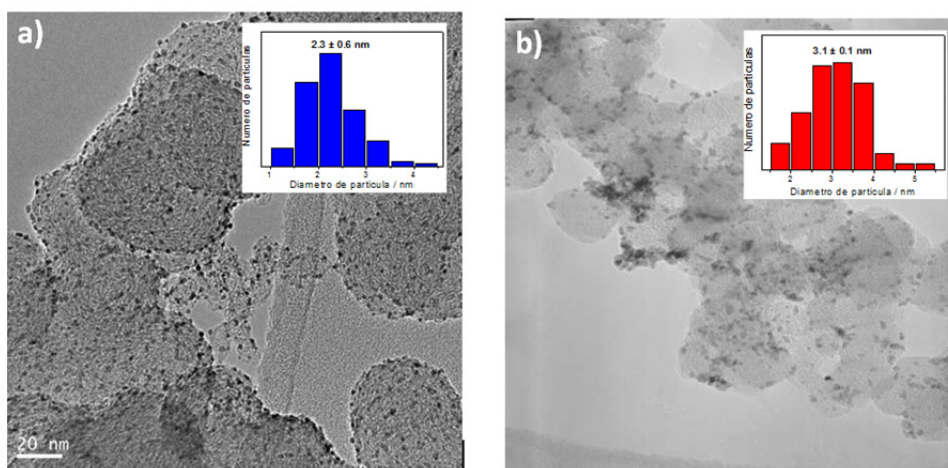


Figura 28. Micrografías de TEM de (a) Ru-Pt/C-PP y (b) PtCoRu/C e histogramas del tamaño de partícula

Además, el tamaño medio de partícula del catalizador Ru-Pt/C-PP presenta un valor de 2.3 ± 0.6 nm, mientras que en el PtCoRu/C se obtiene un valor de 3.1 ± 0.1 nm. En ambos casos, se observa una buena

distribución, tal y como muestran los histogramas adjuntos a las micrografías (Figura 28). Ambos tamaños de partícula son menores en comparación con el catalizador catódico estándar de Pt/C, en el cual el tamaño medio es de 3.5 nm. Estos resultados permiten considerar que ambos catalizadores presentan el tamaño de partícula y la dispersión adecuada, propiedades fundamentales para presentar una buena eficiencia en pila de combustible.

Con el propósito de conocer en más detalle la cantidad de los distintos elementos que se hallan en la superficie del material y los distintos estados de oxidación en los que se encuentran, se realizaron las medidas XPS (Tabla 2) de la superficie de ambos catalizadores, aplicando en ambos la misma metodología de medida. En el caso del material de Ru-Pt/C-PP (PP = polipirrol), el primer estudio que se realizó fue el referente al N en su región 1s, pudiendo obtenerse de la deconvolución tres picos diferentes. El cálculo del porcentaje de N presente en este catalizador con respecto al carbono Vulcan[®] XC-72R da como resultado la presencia de tres veces más cantidad de N y, por tanto, puede deducirse la incorporación de polipirrol en la estructura del material.

Tabla 2. Energías de ligadura para los niveles Pt 4f_{7/2}, Ru 3p_{3/2} y Co 2p_{3/2} de los catalizadores de Ru-Pt/C-PP y PtCoRu/C y la abundancia atómica en superficie de los distintos elementos

| Muestra | Energía de ligadura (eV) | | | Abundancia atómica en superficie | | | | |
|---------------------|--------------------------|----------------------|----------------------|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | Pt 4f _{7/2} | Ru 3p _{3/2} | Co 2p _{3/2} | N/C | Pt/Ru | Pt/C | Ru/C | Pt/Co |
| Vulcan [®] | - | - | - | 0.001 | - | - | - | - |
| C-PP | - | - | - | 0.003 | - | - | - | - |
| Ru-Pt/C-PP | 72.6(55) | 462.2(22) | - | - | 4.8 | 0.051 | 0.011 | - |
| | 74.5(36) | 463.9(55) | | | | | | |
| | 76.5(8) | 466.2(22) | | | | | | |
| PtCoRu/C | 71.6 (70) | 462.4 | 780.3 (71) | - | 4.6 | 0.053 | 0.012 | 5.5 |
| | 73.2 (17) | | 782.6 (29) | | | | | |
| | 74.9 (13) | | | | | | | |

En lo referente a la medida de XPS del nivel 4f_{7/2} del Pt pueden apreciarse tres picos diferenciados, correspondientes a tres especies distintas de Pt: Pt⁰, PtO y PtO₂. La primera de las especies, la de Pt metálico sin oxidar, es la más abundante según los datos XPS pero seguida de la de PtO.

Para el estudio del Ru en la superficie del catalizador no puede utilizarse el nivel $5d_{5/2}$, ya que, solapa con la región $1s$ del C y es por eso que se utiliza la región $3p_{3/2}$ del Ru. Los resultados del espectro de XPS muestran la presencia de tres picos diferenciados: el primero de ellos referente al Ru^0 a bajas energías de ligadura; y otros dos picos a mayores energías posiblemente correspondientes al Ru^{4+} y al Ru^{7+} ; siendo, en este caso, el Ru^{4+} el que presenta una mayor cantidad en superficie seguido de las otras dos especies. El material de Ru-Pt/C-PP presenta el Ru con cierto grado de oxidación, que será relevante para la eficiencia electroquímica del material como catalizador catódico en presencia de metanol, como se verá más adelante. La presencia de Ru oxidado en el bulk del material se comprobó mediante XRD (Figura 29) corroborando en cierta medida los resultados del XPS obtenidos para la superficie.

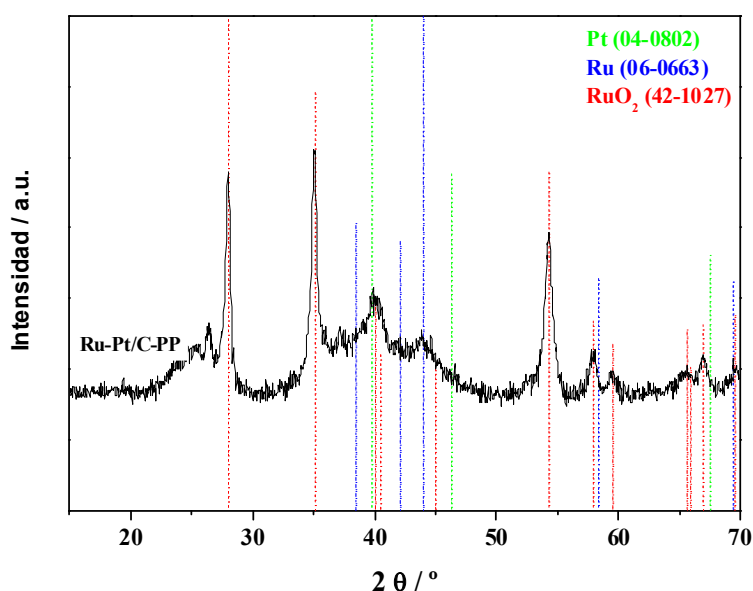


Figura 29. Difractograma de rayos X de Ru-Pt/C-PP. Las líneas de difracción características del RuO_2 (PDF#42-1027), Pt (PDF#04-0802) y Ru (PDF#06-0663) se muestran en rojo, verde y azul, respectivamente

Aplicando la misma metodología en las medidas de XPS del catalizador de PtCoRu/C, el Pt en su nivel $4f_{7/2}$ revela tres picos, siendo el más importante el de menor energía de ligadura, correspondiente al Pt^0 . Para el análisis del Co en superficie se utiliza el nivel más intenso, el Co $2p_{3/2}$,

obteniendo un pico deconvolucionable en otros dos con energías de ligadura asignadas a las especies de CoO y Co_3O_4 . Por último, para la caracterización del Ru, al igual que en el caso anterior, se ha utilizado el nivel $3p_{3/2}$, al solapar el 5d con el 1s del C, obteniendo un único pico característico del RuO_2 .

b) Electroquímica

El principal objetivo del estudio de los catalizadores es determinar la actividad que éstos presentan para la reacción de reducción de oxígeno y la tolerancia en presencia de metanol en el medio. La Figura 30 muestra las voltamperometrías de los catalizadores estudiados, así como del estándar de Pt/C comercial sin y con metanol disuelto en el medio.

La Figura 30a muestra el comportamiento del catalizador de Ru-Pt/C-PP en comparación con el Pt/C. Las líneas sólidas muestran el comportamiento de los catalizadores en medio H_2SO_4 0.5M y bajo saturación de O_2 . Como se observa en la figura, el catalizador de Pt/C comercial es claramente mejor, ya que presenta un menor sobrepotencial a la reacción de estudio. El empeoramiento se lleva a cabo cuando se incorpora metanol 0.1 M a la disolución de H_2SO_4 saturada con O_2 , se produce una clara disminución en la eficiencia del catalizador de Pt/C comercial para la ORR, al competir la reducción de oxígeno con la oxidación de metanol.

En la misma figura (Figura 30a) se observa como las corrientes positivas presentes en el catalizador Pt/C correspondientes a la oxidación de metanol, se verán favorecidas, provocando un fuerte aumento del sobrepotencial final, siendo este de 370 mV aproximadamente. Sin embargo, en el caso del catalizador de Ru-Pt/C-PP sintetizado en el laboratorio, esta variación es mucho menor, con una diferencia en los potenciales de onset sin y con metanol menor a los 70 mV. En este caso, el metanol no será oxidado o, si lo hace, será en una pequeña extensión sobre el catalizador, por lo que no impedirá la reacción de reducción de oxígeno y, por tanto, la eficiencia final del catalizador en presencia de metanol será óptima.

Por otro lado, la Figura 30b muestra el mismo tipo de medida, pero en este caso, obtenida al comparar el catalizador comercial con el PtCoRu/C a

una velocidad de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Como se aprecia en la figura, el resultado obtenido para el catalizador de Pt/C es completamente análogo al expuesto anteriormente. El análisis del material de PtCoRu/C muestra cómo, en ausencia de metanol, se obtiene un sobrepotencial similar al del Pt/C, lo cual se debe a que el efecto catalítico del Co para la ORR es positivo [7] y, pese a la presencia del Ru, se favorece la reducción del oxígeno. También se observa que, una vez incorporado el metanol a la disolución, el material no presenta un gran cambio, siendo la variación en el sobrepotencial menor a 20 mV. De esta manera, los catalizadores Ru-Pt/C-PP y PtCoRu/C, presentan un efecto tolerante al metanol en disolución saturada con O_2 en contraste con el catalizador de Pt/C comercial.

Esta mejora en la tolerancia puede ser un tanto difícil de intuir, ya que la incorporación de Ru a catalizadores de base Pt mejora la oxidación de CO_{ads} y metanol en medio ácido a bajos potenciales [10, 11]. De esta manera, lo que exponen estos resultados es bastante diferente, ya que al añadir Ru al catalizador somos capaces de evitar la oxidación del metanol a altos potenciales en medios ácidos saturados en O_2 . Esta mejora en la tolerancia por la adición de Ru es explicada en la bibliografía [4, 12] debido a que el Ru se encuentra con alta valencia de oxidación y es capaz de evitar la adsorción del metanol sobre la superficie del catalizador, no permitiendo de esta forma, su electrooxidación y, por lo tanto, la pérdida de eficiencia del catalizador para la ORR.

Trabajos previos [4] demuestran que a altos potenciales, mayores a 0.9 V bajo atmósfera de O_2 se produce una estabilización irreversible de las capas de óxidos de Ru. La existencia de especies de Ru oxidadas con valencia alta es esencial para el comportamiento del Ru en la oxidación del metanol. Estudios anteriores relativos a la oxidación de metanol sobre PtRu/C [10, 13, 14] revelan que al contrario de lo que ocurre en el caso del Pt/C, la MOR sobre PtRu/C muestra corrientes de oxidación muy bajas en el barrido de vuelta de la voltametría cíclica, especialmente cuando el electrodo es sometido a altos potenciales. Este comportamiento confirma que el Ru oxidado en gran extensión puede ser perjudicial para la reacción de oxidación del metanol y, por lo tanto, la existencia de estos óxidos de Ru en el cátodo

de catalizadores para DMFCs puede evitar el envenenamiento del Pt debido al crossover de metanol.

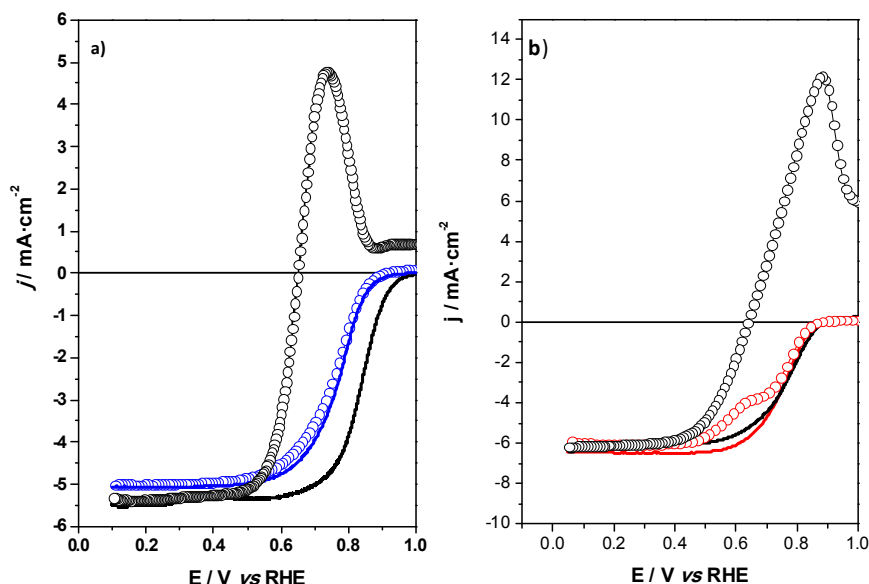


Figura 30. Perfiles de densidad de corriente frente a potencial en la ORR sin (líneas) y con (símbolos) presencia de metanol (0.1M) de los diferentes catalizadores: Pt/C (negro), Ru-Pt/C-PP (azul) y PtCoRu/C (rojo). Medidas realizadas en disolución 0.5M de H_2SO_4 y saturación de O_2 a (a) $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y (b) $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

4.1.3 Modificación de las membranas de Nafion® 117

Las medidas en monocelda se realizan utilizando la membrana comercial de Nafion® 117 como electrolito, siendo esta membrana la más utilizada en las DMFCs. Las membranas de Nafion® supusieron una gran mejora en la conductividad iónica para la aplicación en dispositivos de pila de combustible de membrana polimérica, gracias a los grupos sulfónicos que contiene la estructura, de tal manera que se convirtieron en las membranas de uso habitual para esta clase de dispositivos. Dentro de estos electrolitos sólidos se cuenta con varias membranas distintas, diferenciadas por su espesor, de tal manera que la Nafion® 117 es una de las más gruesas. Esta membrana humectada cuenta con un espesor de $183 \mu\text{m}$ [15], y es usada como membrana estándar en los dispositivos de DMFC. El espesor tiene que

ser adecuado para llegar a un compromiso entre un alto intercambio protónico y un bajo paso de metanol de uno a otro lado de la membrana.

La modificación de las membranas de Nafion[®] 117 abordada en esta Tesis implica la adición de polianilina a su estructura. En primer lugar se añade anilina en forma de monómero, que polimerizará convirtiéndose en polianilina. Se realizó un estudio previo con el fin de determinar el procedimiento óptimo para el proceso de polimerización empleando dos procesos diferentes:

1. Polimerización electroquímica in situ: Las membranas limpias y secas se sumergen en una disolución 0.5 M de H_2SO_4 con 0.1M de anilina durante 30 s. Se saca de la disolución y se sitúa la membrana entre dos hojas de acero inoxidable (2.5 x 2.5 cm) usadas como electrodos. Las membranas han sido modificadas bajo diferentes condiciones: a corriente constante, $I = 2.5 \text{ mA}$, PEIx, siendo $x = 10$ y 20 min; y potencial constante, $E = 1.6 \text{ V}$, PEPx siendo $x = 5, 10, 20$ y 30 min. Las muestras modificadas se sumergen en H_2SO_4 1M para limpiar el exceso residual de monómero, se aclaran y almacenan en agua Milli-Q.

2. Polimerización química in situ: Las membranas limpias y secas fueron sumergidas durante $t = 60 \text{ s}$ o $t = 15 \text{ s}$ en 1 M de HCl con diferentes concentraciones de anilina (1 M o 0.001 M). Se realiza una polimerización in situ (Figura 31b), sumergiendo las mismas en 0.5M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ + 1M de HCl durante 10, 60 o 180 s. Las membranas tratadas se lavan con 1M de HCl y se aclaran en agua Milli-Q, en la que también se almacena. Estas membranas serán nombradas PQx siendo $x = 10, 60$ o 180 s.

Una de las caracterizaciones más importantes a realizar para conocer si el polímero está ejerciendo algún efecto de bloqueo al paso de metanol a través de la membrana es la determinación de la permeabilidad. Para ello se dispone de una celda con una ventana de 2 x 2 cm en el centro y se fija la membrana entre dos compartimentos, cada uno de 100 mL. Uno de ellos se llena con 0.5M de H_2SO_4 y el otro con 0.5M H_2SO_4 + 2 M CH_3OH y se purga durante 30 min con N_2 . La permeabilidad se evalúa mediante técnicas electroquímicas: voltametría cíclica formando una celda de tres electrodos en

los compartimentos, de tal manera que el WE y el RE se sitúen en el compartimento que sólo contiene H_2SO_4 y el CE en el otro compartimento que también contiene metanol. Se realizan pues CV a 0, 15, 45, 90 y 180 min con velocidades de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y temperatura ambiente. Previo a la determinación de la permeabilidad se lleva a cabo una recta de calibrado entre el pico de corriente presentado y la concentración de metanol, con el fin de poder usar esta información como plantilla de la medida de permeabilidad.

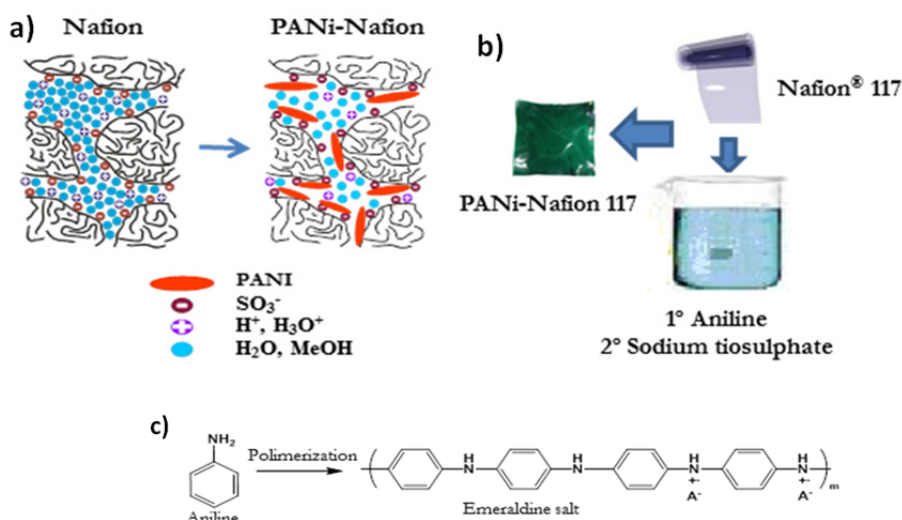


Figura 31. (a) Esquema del cambio estructural de la membrana al introducir la polianilina, (b) dibujo explicativo del procedimiento de polimerización química y (c) cambio químico experimentado por el monómero de anilina hasta la polimerización

4.1.4 Caracterización electroquímica de las membranas

Las membranas modificadas con PANi adquieren un color verde más intenso cuanto mayor es la cantidad de PANi incorporada, como se aprecia en la Figura 32. Además, el método de polimerización química da lugar a membranas más homogéneas que el método electroquímico. En el método químico, cuando la membrana de Nafion[®] está en contacto con la anilina en la solución ácida, se establece una interacción electrostática entre los grupos SO_3^- de la membrana y los iones $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_3^+$ de la anilina. Después del aclarado, estos iones no son eliminados y la fuerte oxidación con $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

produce la polimerización dentro de la estructura de la membrana de Nafion®. El estado final de oxidación de la PANi puede ser controlado, disponiendo desde la base leucomeraldina (color amarillo), donde el material se encuentra totalmente reducido, hasta la base pernigranilina (color rosa) donde la PANi se encuentra totalmente oxidada. Con ambos métodos de polimerización se produce un estado de oxidación intermedio llamado emeraldina donde se encuentran átomos de N protonados y sin protonar (Figura 31a) proporcionando un color verde.

La permeabilidad del metanol a través de la membrana Nafion® 117 o de las membranas Nafion®/PANi fue evaluado en celda de doble compartimento mediante CV tal y como se describe anteriormente. La respuesta en corriente del primer ciclo, con una velocidad de barrido de $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ y 298K y para cada concentración de metanol (0.01 a 0.5 M) fue registrada con la intención de utilizar los valores del pico de corriente, (i_p) frente a la concentración de metanol, (C_{MeOH}) como curva de calibración. La electrooxidación del metanol empieza aproximadamente a -0.2V y la corriente de oxidación alcanza su máximo aproximadamente a 0.1V. Este pico de corriente aumenta cuando lo hace la concentración de metanol, siendo la relación entre i_p y C_{MeOH} lineal hasta 0.1M en estas condiciones de trabajo. La relación obtenida se ajusta a una expresión tal como:

$$i_p (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}) = 0.029 \cdot 10^{-4} + 18.89 \cdot 10^{-4} \cdot C(\text{M}) \quad (4.1)$$

La Figura 32 muestra la variación de la concentración de metanol para las diferentes membranas Nafion®/PANi en comparación con Nafion® 117. La permeabilidad del metanol a través de las membranas puede expresarse mediante el coeficiente de difusión D (cm^2/s). Asumiendo que el gradiente de la concentración del metanol es lineal y siguiendo las leyes de Fick, la relación seguirá aproximadamente la siguiente ecuación [16]:

$$\frac{D \cdot \Delta C}{\Delta X} = \frac{K \cdot V}{A} \quad (4.2)$$

Donde ΔC es la diferencia de la concentración de metanol entre ambos compartimentos al principio de la medida (M), ΔX es el espesor de la

membrana (cm), K es la pendiente de la relación lineal entre la concentración de metanol y el tiempo, V es el volumen de disolución en el compartimento (cm^3) y A es el área de la membrana (cm^2). A partir de los resultados y los cálculos de la Eq. 4.2, se obtiene el coeficiente de difusión (D_{MeOH}) como puede verse en la Tabla 3. La permeabilidad al MeOH en membranas de Nafion[®] 117 es claramente más alta: el valor D_{MeOH} determinado fue de $2.546 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, mientras que los valores D_{MeOH} de todas las membranas Nafion[®]/PANi se encuentran alrededor de $10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, por lo que se concluye que la permeabilidad de las membranas Nafion[®]/PANi es menor en todos los casos estudiados.

Este hecho puede deberse a que la interacción entre los grupos hidrofílicos $-\text{SO}_3\text{H}$ que se encuentran a lo largo del Nafion[®] con los grupos amina del polímero conductor genera una reticulación en la estructura de la membrana modificada. La formación de puentes de hidrogeno con el material polimérico puede dar lugar a una estructura compacta y las capas de PANi podrían funcionar como un agente de relleno de poro y, por tanto, reducir significativamente la permeabilidad al MeOH.

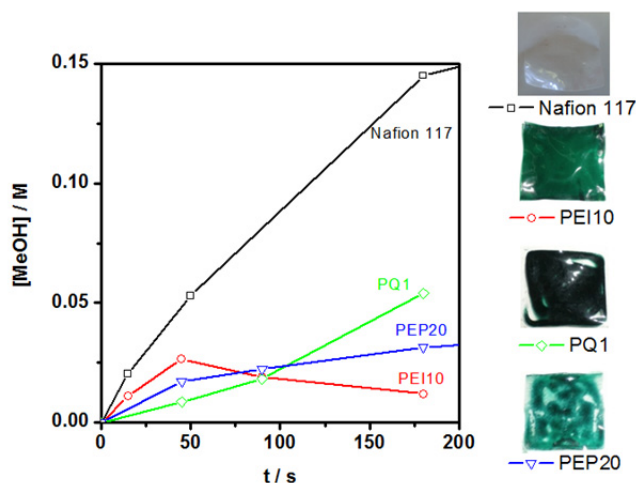


Figura 32. Variación de la concentración de metanol con respecto al tiempo para diferentes membranas: Nafion[®] 117 (negro), PQ1 (verde), PEP20 (azul) y PEI10 (rojo). Además en la figura se muestran las fotos de las membranas tras el proceso de modificación con la PANi.

La conductividad se obtiene a partir de la medida de la resistencia obtenida mediante EIS, siendo esta el corte del eje real de la representación de Nyquist Z' vs $-Z''$ a altas frecuencias (Figura 33). La conductividad protónica (σ) fue calculada usando la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{L}{R \cdot A} \quad (4.3)$$

donde R es la resistencia obtenida a partir de EIS calculada como el valor de Z' cuando Z'' es 0, L es el espesor de la membrana y A es el área superficial de contacto con la tela de carbono.

Tabla 3. Comparación de la permeabilidad del metanol (D), la conductividad protónica (σ) y la selectividad (ϕ) del Nafion[®]117 y de las membranas de Nafion[®] modificadas con PANi

| Muestra | σ (mS·cm ⁻¹) | D (cm ² ·s ⁻¹) | $\phi = \sigma/D$ (mS·s·cm ⁻³) |
|-------------------------|------------------------------------|--|---|
| Nafion [®] 117 | 20.42 | 2.546·10⁻⁶ | 8.02·10⁶ |
| PQ10s | 10.66 | 7.706·10⁻⁷ | 1.38·10⁷ |
| PQ1 | 10.01 | 2.084·10⁻⁷ | 4.80·10⁷ |
| PQ3 | 9.48 | 6.100·10⁻⁷ | 1.55·10⁷ |
| PEP20 | 12.47 | 2.647·10⁻⁷ | 4.71·10⁷ |
| PEP10 | 13.00 | 1.854·10⁻⁶ | 7.01·10⁷ |
| PQ0.001M | 18.65 | - | - |

La conductividad específica del Nafion[®] 117 es 20.42 mS/cm con alta humectación, y decrece hasta 1 mS/cm con la membrana seca, estando de acuerdo con los resultados de Luo et al. [17]. Los grupos iónicos en el Nafion[®] tienen mayor tamaño cuando la membrana está completamente humidificada y los canales entre los grupos permiten que la transferencia protónica ocurra más fácilmente. Las conexiones de hidratación entre los grupos están colapsadas a baja humedad, dando lugar a una reducción drástica de $\sigma_{\text{iónica}}$, llegando a ser un aislante cuando la membrana está seca. Las membranas PANi/Nafion[®] obtenidas con el método electroquímico o químico y concentración de anilina 1 M presentan σ_{H^+} dos veces menores que las membranas Nafion[®] 117. Esto podría explicarse teniendo en cuenta la fuerte interacción que aparece entre la carga positiva de los grupos diamina/amina de la PANi en la forma emeraldina y los grupos sulfónicos

cargados de la estructura del Nafion[®], interfiriendo presumiblemente con los elementos esenciales de los mecanismos de transporte protónicos [18]. Además, las propiedades hidrofóbicas de la PANi también contribuyen a la reducción de σ . La relación entre el contenido de agua de las membranas de Nafion[®] y su σ es obvia, dado que la conducción protónica se encuentra dominada por el mecanismo de Grotthuss [19]. Mayores contenidos de PANi en la membrana, la hace más oscura (Figura 32), siendo posible que la PANi ahora sea mezcla de emeraldina y pemigranilina (forma no protónica). Las membranas con mayor cantidad de PANi; PQ3 y PEP20, muestran menor conductividad en comparación con el Nafion[®] 117.

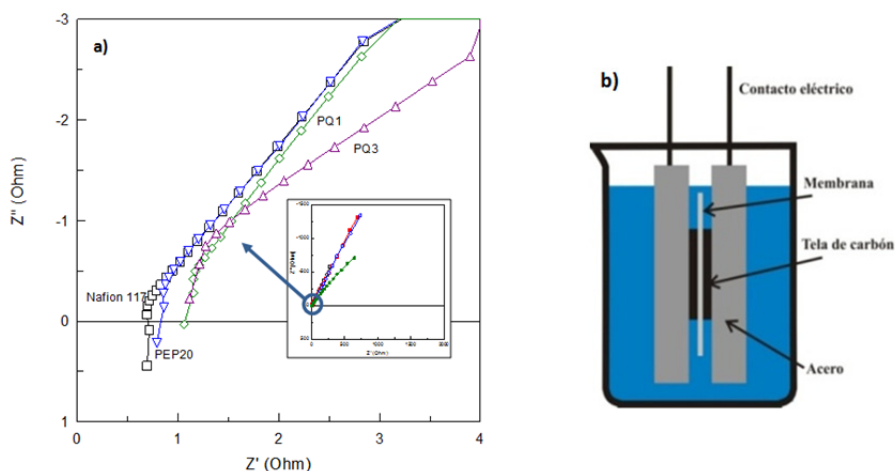


Figura 33. (a) Ampliación del diagrama de Nyquist de las medidas de EIS de las diferentes membranas Nafion[®] (negro), PEP20 (azul), PQ1 (verde) y PQ3 (morado), el gráfico insertado muestra el diagrama total de las medidas. (b) Esquema del dispositivo utilizado para la medida de la conductividad de la membrana

La Tabla 3 muestra, además, valores de selectividad (Φ) de las membranas. Este parámetro se define como la relación entre σ y D y es utilizado como indicador de la idoneidad de una membrana para aplicaciones como electrolito sólido de una DMFC [20]. Las membranas Nafion[®]/PANi presentan valores de Φ mayores que Nafion[®] 117, hasta diez veces superiores. El valor de Φ muestra el compromiso entre la fuerte reducción en la permeabilidad al metanol y el decrecimiento en σ . Las propiedades de transporte de las membranas modificadas son influenciadas por el grado de oxidación de la PANi incorporada a la membrana. B.G. Choi et al. [21],

muestran cómo la incorporación de PANi en forma base leucoemeraldina empeora las propiedades de transporte de la membrana. Asimismo la base pernigranilina no mejora mucho las propiedades del Nafion® 117.

Una vez conocidos los materiales preparados con el fin de aumentar la tolerancia de la DMFC se procederá a la realización de medidas de durabilidad, donde se pueden evaluar las mejoras que los elementos aportan a los dispositivos, tanto en cortos como en largos tiempos de operación.

4.1.5 Estudios de durabilidad

Una vez sintetizados, modificados y caracterizados catalizadores y membranas, ambos elementos esenciales en una pila de combustible, se analizarán las diferencias encontradas con los estándares de Pt/C como cátodo y membrana Nafion® 117 como electrolito.

Para realizar dicho estudio es necesario preparar previamente el conjunto membrana-electrodos (MEA) para cada uno de los materiales bajo estudio. La formación de la MEA se explica en detalle en la parte experimental (Capítulo 3.5.3) así como los procedimientos de medida empleados.

El estudio de los distintos materiales y su durabilidad en pila de combustible se realiza mediante dos ensayos diferentes: en primer lugar se llevaron a cabo procedimientos a tiempos cortos de operación y, una vez evaluados, se pasó a métodos de caracterización denominados tiempos largos.

a) *Métodos de ensayo a tiempos cortos de operación*

Con el fin de empezar a estudiar la durabilidad de las distintas MEAs se comienza con un procedimiento basado en la aplicación de un potencial constante durante un tiempo de 2 h y establecer la degradación sufrida por las diferentes MEAs. Este tipo de ensayos de durabilidad es fundamental para el conocimiento de las pilas de combustible y de la degradación sufrida por el dispositivo.

El procedimiento consiste en repetir cuatro veces hasta cumplir las 2 h de funcionamiento el siguiente ciclo, 1) inducir en la monocelda un voltaje de 0.4 V continuo durante 30 minutos y 2) realizar una curva de polarización. De este modo obtendremos la información de la actividad de la DMFC antes y después de las 2 h a potencial constante, así como en puntos intermedios, para contrastar su evolución. Este tipo de experimento permite disponer de un ensayo rápido y eficaz para conocer la tolerancia del sistema ante el trabajo requerido, permitiendo evaluar el rendimiento del sistema así como comparar diferentes MEAs con distintos componentes. De este modo pretendemos distinguir el funcionamiento de los catalizadores y membranas modificadas anteriormente expuestas con respecto a la MEA estándar. Las condiciones de medida utilizadas son: $200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ y 3 bar para el O_2 suministrado al cátodo y dos flujos distintos de metanol 2 M de 1 y $5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ en el ánodo para realizar dos estudios diferentes.

MEA a partir de catalizadores y membrana estándares

En primer lugar se procede a situar la MEA estándar de Pt/C y PtRu/C como cátodo y ánodo, respectivamente, y Nafion[®] 117 como membrana en la monocelda. Los resultados obtenidos antes y después del experimento se muestran en la Figura 34 con ambos flujos de metanol. Para el flujo más bajo, de $1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ (Figura 34a), al inicio se obtiene una densidad de potencia máxima de $31 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ que decrece hasta $17 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ a las 2 h, suponiendo una pérdida del 45% en los valores de densidad de potencia máxima. Además, el potencial a circuito abierto (OCP) sufre un cambio desde 0.62 V a 0.53 V en el tiempo de duración del experimento. Ambas pérdidas en tan corto tiempo de trabajo ponen de manifiesto que la MEA estándar sufre fuertemente con estas condiciones. En particular, el cambio en el OCP se debe principalmente a degradaciones de los catalizadores por la adsorción de metanol u otros intermedios de reacción sobre la superficie del material catalítico catódico, tras cruzar el metanol a través de la membrana desde el ánodo.

Si se utiliza un flujo mayor de metanol en el experimento, $5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, supondrá, por un lado, una mayor cantidad de reactivo en el ánodo, pudiendo generar un aumento de la velocidad de reacción y, por lo tanto, un

incremento de densidades de potencia y corriente; y, por otro lado, esto también implicará la posibilidad de un aumento del crossover de metanol hacia el cátodo. En la Figura 34b se muestran los resultados de la MEA estándar bajo este flujo de $5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ de metanol. Al comienzo del experimento se aprecia un claro empeoramiento en su rendimiento con respecto a los resultados obtenidos con menor flujo de MeOH. En este caso se obtiene una densidad de potencia de $15 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ a tiempo inicial pasando a menos de $4 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ a las 2 h de trabajo a 0.4 V , suponiendo, por tanto, un decrecimiento cercano al 75%. En OCP el descenso es de 100 mV , partiendo de un valor de 0.51 V , mucho menor al presentado para el menor flujo. Estas medidas muestran como el efecto de un aumento en el flujo de metanol, y permaneciendo el resto de variables iguales, supone un claro decrecimiento en el rendimiento del dispositivo, presentando unas grandes pérdidas después del trabajo de 2 h. Esto corrobora el hecho de que el crossover de metanol es uno de los grandes problemas de las DMFC, siendo una de las mayores fuentes de pérdida de la eficiencia de estos dispositivos.

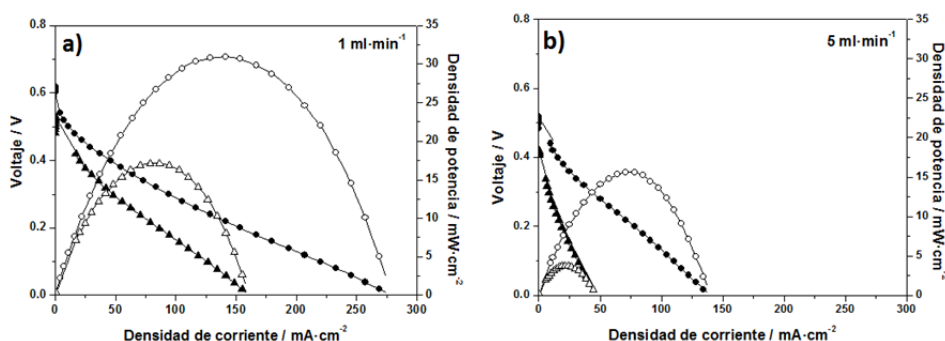


Figura 34. Curvas de polarización y potencia de MEAs preparadas con PtRu/C como ánodo y Pt/C cátodo con flujos de MeOH de (a) $1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ y (b) $5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ antes (círculos) y después (triángulos) de trabajo a 0.4 V durante 2h. Ánodo: MeOH 2 M. Cátodo: O_2 $200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 3 bar. T: 90°C

Una vez comprobado el efecto mostrado por el crossover de metanol, se trata de disponer de estrategias diferentes que permitan evitar el efecto tan perjudicial del paso de metanol hacia el cátodo de la pila de combustible. En este trabajo se proponen dos estrategias, como ya se comentó anteriormente: una actuando sobre los catalizadores y otra sobre la membrana:

MEAs con catalizadores tolerantes al MeOH como material catódico

Como se expuso en el capítulo anterior, se preparan dos catalizadores diferentes, ambos con Ru oxidado en superficie, con el fin de aumentar la tolerancia al crossover de metanol. A partir de las medidas electroquímicas presentadas se muestra una importante mejora con respecto al catalizador catódico estándar de Pt/C. Para seguir la evaluación se forman MEAs con los catalizadores como electrodos catódicos, PtRu/C comercial como material anódico y Nafion[®] 117 como electrolito sólido.

La Figura 35 muestra el comportamiento del material catódico de Ru-Pt/C-PP antes y después del test a flujos de 1 y 5 ml·min⁻¹. En la Figura 35a, a flujo de 1 ml·min⁻¹, se observa como en el tiempo inicial la densidad de potencia máxima es de 35 mW·cm⁻², mayor que la del propio estándar de Pt/C, de 31 mW·cm⁻². Además, su OCP es de 0.65 V frente a los 0.62 V del Pt/C. A priori, estos resultados indican que el catalizador sintetizado muestra un mejor rendimiento a tiempo inicial que el de Pt/C, a pesar de que el comportamiento frente a la ORR en celda de tres electrodos visto anteriormente era peor. Posiblemente se debe a que, ya desde el primer momento, el crossover afecta, aunque en pequeña medida, al catalizador de Pt/C. Al finalizar el experimento (2 h) la densidad de potencia de la MEA de Ru-Pt/C-PP es de 28 mW·cm⁻², suponiendo una pérdida de 17%, frente a la del 45% de la MEA de Pt/C. Estos resultados suponen una importante mejora, ya que aumenta en gran medida la vida útil de la MEA al verse menos afectada por el efecto del crossover. Además, el OCP decrece hasta 0.58 V, mientras que la MEA de Pt/C lo hace hasta 0.53 V, indicando la presencia de más sitios activos en el catalizador catódico y, por tanto, menor recubrimiento, debido al MeOH o intermedios de reacción provenientes del ánodo.

El catalizador de Ru-Pt/C-PP bajo flujo de 5 ml·min⁻¹ (Figura 35b) muestra, a tiempo inicial, un decrecimiento de la densidad de potencia, en comparación con el resultado anteriormente presentado a flujo de 1 ml·min⁻¹ (Figura 35a). Este comportamiento demuestra que el efecto del crossover incluso en tiempo inicial ya se hace notar al ser el flujo de reactivo tan elevado. Con el transcurso del tiempo, a voltaje constante de 0.4 V puede

apreciarse como el rendimiento del catalizador permanece muy estable con una pérdida menor al 20%, en comparación con la gran pérdida del catalizador estándar de Pt/C cercana al 75%. Con respecto a los valores de OCP antes y después del experimento, la MEA con el catalizador de Ru-Pt/C-PP no muestra variación entre tiempo inicial y final, mientras que la MEA con Pt/C como catalizador catódico muestra un decrecimiento aproximado del 20%.

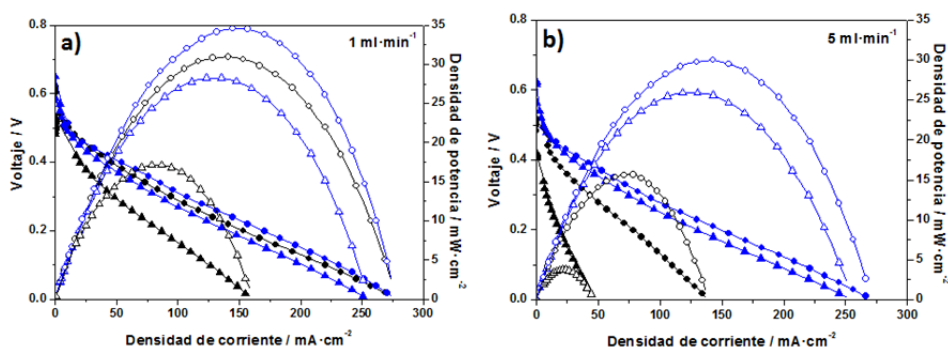


Figura 35. Curvas de polarización y potencia de MEAs preparadas con Ru-Pt/C-PP (azul) como cátodo y comparativa con Pt/C (negro) como cátodo con flujos de MeOH de (a) 1 ml·min⁻¹ y (b) 5 ml·min⁻¹ antes (círculos) y después (triángulos) de trabajo a 0.4V durante 2h. Ánodo: MeOH 2 M. Cátodo: O₂ 200 ml·min⁻¹ 3 bar. T: 90 °C

Por otro lado, la comparación del rendimiento de la MEA ahora con PtCoRu/C como catalizador catódico en comparación con la MEA de Pt/C se observa en la Figura 36. La primera de las figuras (Figura 36a), para flujos de MeOH de 1 ml·min⁻¹, muestra que el valor de la densidad de potencia a tiempo inicial es ligeramente menor que el de la MEA estándar, 28 frente a 31 mW·cm⁻². Este resultado es justificable a partir de los resultados obtenidos previamente en celda de tres electrodos, los cuales mostraban un comportamiento muy similar de los catalizadores en ausencia de metanol en el medio, siendo este escenario similar al que se tiene en la pila de combustible a tiempo cero, en la cual el crossover todavía no es demasiado relevante. Una vez que el paso del metanol comienza a hacer efecto el rendimiento de la MEA de Pt/C como material catódico, comienza a decrecer mientras que el de la MEA de PtCoRu/C se mantiene más estable, con un decrecimiento en la densidad de potencia del 28% frente al 45% de la MEA estándar. Este comportamiento demuestra una mayor tolerancia del

catalizador ante la presencia de metanol en el compartimento catódico y, por lo tanto, una mayor durabilidad del dispositivo.

Además, la Figura 36b muestra los valores de las curvas de polarización y potencia para un flujo mayor de MeOH, $5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Del mismo modo que ocurría en el caso anterior, los resultados con flujos de metanol de $5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ muestran mayor diferencia con respecto al cátodo estándar de Pt/C que con $1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. La presencia de mayor cantidad de metanol y, por lo tanto, el mayor crossover, permite observar con mayor claridad la mejor tolerancia del catalizador al paso de metanol. Partiendo de una densidad de potencia de $24 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ se pasa a las 2 h de test a $18 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, lo que supone un descenso del 25%, frente al fuerte decrecimiento presentado por la MEA estándar con Pt/C como material catódico, del 75%. Al igual que ocurría para el catalizador Ru-Pt/C-PP, esta MEA no presenta decrecimiento en su OCP a las 2 h de trabajo a 0.4 V, mostrando así la menor influencia ante la presencia de metanol.

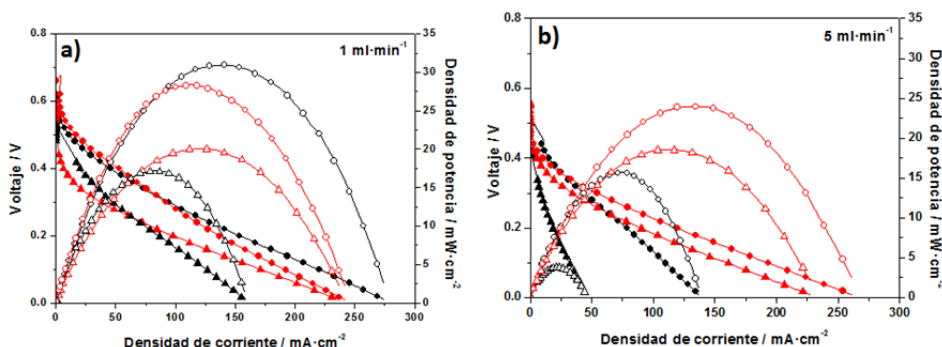


Figura 36. Curvas de polarización y potencia de MEAs preparadas con PtCoRu/C (rojo) como cátodo y comparativa con Pt/C (negro) como cátodo con flujos de MeOH de (a) $1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ y (b) $5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ antes (círculos) y después (triángulos) de trabajo a 0.4V durante 2h. Ánodo: MeOH 2 M. Cátodo: O_2 $200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 3 bar. T: 90°C

Los resultados obtenidos a partir de las medidas en monocelda muestran, como se podía prever a partir de los resultados en celda de tres electrodos, los resultados de tolerancia a tiempos cortos de trabajo para los catalizadores sintetizados, Ru-Pt/C-PP y PtCoRu/C, son mucho mejores que para el catalizador comercial de Pt/C. Esto, pues, supone que la estrategia

catalítica basada en el uso de catalizadores tolerantes al metanol con óxido de Ru en su superficie supone un gran avance en durabilidad para las DMFC.

MEAs con membranas de Nafion® modificadas con PANi como electrolito

Para la caracterización de las pilas de combustible con Nafion® modificado con PANi se procede a la preparación de las MEAs usando el método explicado en la parte experimental. Para todos los casos se utilizarán como catalizadores los estándares de DMFC, PtRu/C y Pt/C, como materiales anódico y catódico, respectivamente. La única diferencia presentada en las diferentes MEAs bajo estudio será las membranas de intercambio protónico. En primer lugar se alimenta la monocelda con metanol 2 M con flujo de $1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ en ánodo y O_2 puro a 3 bar y $200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ en cátodo, con el dispositivo a una temperatura de 90°C , y se procede a realizar el test a 0.4 V durante 2 h.

Se han evaluado en monocelda las membranas Nafion® 117, PEP10, PQ10s y, además PEP20 y PQ1, siendo el rendimiento de éstas dos últimas muy bajo en las condiciones de medida impuestas, no mostrándose por ello en las figuras. Se muestran las curvas de polarización y densidad de potencia (Figura 37) para tiempos de operación de 0 y 2 h tras un trabajo en continuo a $E = 0.4 \text{ V}$. Se observa que el rendimiento de la MEA a $t = 0 \text{ h}$, con Nafion® 117 es superior al de PEP10 y PQ10s, tanto en potencia máxima como en densidad de corriente máxima. Hay que destacar que, a $t = 0 \text{ h}$ y flujo bajo de metanol, los efectos de crossover en las membranas están minimizados, por lo que las diferencias encontradas podrían deberse a efectos de conductividad protónica, principalmente. Por las caracterizaciones anteriores se conoce la bajada de conductividad iónica de las membranas una vez modificadas con la PANi, debido a que parte del taponamiento que se produce afecta también al movimiento de protones desde el ánodo al cátodo de la pila de combustible, efecto que se corrobora mediante esta medida.

Una vez que pasan las 2 h de medida a 0.4 V (Figura 37b) se aprecia una fuerte pérdida de eficiencia de la membrana de Nafion® 117 sin modificar, siendo esta pérdida del 45% en densidad de potencia máxima y pasando de ser la de mayor densidad de corriente y potencia a la menor de las

tres. Esta fuerte bajada se debe al efecto del crossover sobre el material catódico y su desactivación, hecho que ya se había comentado anteriormente. Las otras MEAs presentan decrecimientos en densidad de potencia mucho menores, del 10% en el caso de la MEA polimerizada químicamente (PQ10s) y del 15% en la polimerizada electroquímicamente a potencial constante (PEP10).

El efecto de la permeabilidad al metanol se puede apreciar mejor observando la estabilidad de la pila con el tiempo de operación. En la Figura 37c se muestran picos de intensidad máxima en valor absoluto (etapas de medida de curvas de polarización) unidos por segmentos (etapas de trabajo a un potencial constante de 0.4 V). Así, la MEA con Nafion® 117 como electrolito, que inicialmente presenta un rendimiento superior, se ve afectada por el crossover de metanol a medida que transcurre el tiempo de operación mostrando un gran decrecimiento. Sin embargo, tanto en el caso de PQ10s como en el de PEP10 las medidas son más estables con el tiempo demostrando su mayor tolerancia.

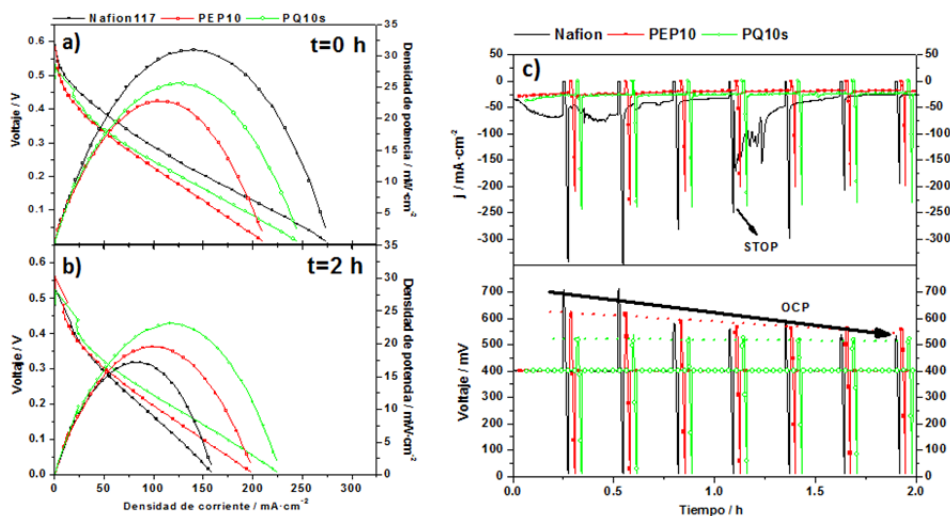


Figura 37. Curvas de polarización y potencia para MEAs con Nafion® 117 (negro), PEP10 (rojo) y PQ10s (verde) (a) antes y (b) después de trabajo durante 2 h a 0.4 V. (c) Representación de la densidad de corriente y el voltaje frente al tiempo durante las 2 h del proceso

El crossover de metanol genera la aparición de un potencial mixto, haciendo que la diferencia de potencial de la pila sea menor. El potencial a circuito abierto (OCP) está relacionado con la activación del electrocatalizador y la concentración de metanol en el cátodo. La variación del OCP vs tiempo (Figura 37c) muestra la clara reducción en el crossover de metanol cuando se utilizan membranas PANi/Nafion[®], obteniéndose un decrecimiento en los valores de OCP de 0.155, 0.050 y 0.00 V para Nafion[®] 117, PEP10 y PQ10s respectivamente. Además, para la MEA de Nafion[®] 117 se realizó una parada durante el ensayo marcada en la Figura 37c, en donde se cortó también el flujo de reactivos. Tras este proceso, se observa una mejora de la respuesta en corriente, aunque rápidamente decrece, lo que parece confirmar la alta permeabilidad de la membrana.

Para una mejor comprobación del efecto del crossover asegurando su importancia en las DMFC se han realizado medidas con mayores flujos y concentración. Las condiciones evaluadas han sido 3 y 5 ml·min⁻¹ con metanol 2 M y 5 ml·min⁻¹ con metanol 4 M. En general, un mayor aporte de reactivos debería traducirse en un aumento en corriente, aunque esto no ocurre habitualmente ya que esto también supone un aumento del crossover y, por lo tanto, un decrecimiento de la actividad catalítica catódica.

Esta nueva comprobación se realiza solamente con la membrana comercial de Nafion[®] 117 y la PQ10s, la que mostró mejores resultados anteriormente y con el aliciente de poder prepararse mediante un método sencillo y barato. Se realizan las medidas antes indicadas a diferentes flujos y concentraciones de metanol siguiendo el mismo procedimiento anterior de 2 h a 0.4 V. Los resultados obtenidos se reflejan en la Figura 38.

La evolución del rendimiento de las MEAs, en las nuevas condiciones, Figura 38a, indica que la intensidad a $E = 0.4$ V para la membrana PQ10s es más estable que para Nafion[®] 117. Además, a medida que aumenta el flujo y la concentración de metanol mejora considerable el rendimiento de la DMFC con la membrana PQ10s. Este comportamiento se puede apreciar tanto para los valores de intensidad máxima (valor absoluto) como en la intensidad a $E = 0.4$ V (segmentos entre los picos de intensidad) y en la variación de la

densidad de potencia máxima obtenida en la Figura 38b. La membrana PQ10s es más efectiva frente al crossover que PEP10 (resultados no mostrados) y que Nafion® 117. Para flujos 3 y 5 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ con metanol 2 M, la densidad de potencia máxima inicial y final es mayor en PQ10s que en la MEA con Nafion® 117. PQ10s muestra pequeñas pérdidas tanto para flujos 3 como 5 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Así, a tiempo 2 h, las pérdidas son de un 10% aproximadamente. Para 4M de metanol y flujo de 5 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ el efecto de crossover es muy acusado en la membrana sin modificar, obteniéndose pérdidas en densidad de potencia máxima a tiempo inicial de un 86% respecto de la DMFC con flujo de 1 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ y concentración de 2M de metanol. Sin embargo PQ10s, mejora el rendimiento, teniendo pérdidas solamente de un 16% al final del experimento. Por tanto se concluye que la modificación de Nafion® con PANi mejora notablemente las propiedades de la membrana para ser utilizada en DMFC. Esto puede ser atribuido a una disminución del tamaño de los canales, que son recubiertos parcialmente por la PANi. Si bien este hecho podría dificultar la conductividad protónica de la membrana de Nafion®, el decrecimiento de permeabilidad del metanol es más pronunciado en el caso descrito, lo que se traduce en una mejora de las propiedades globales del dispositivo.

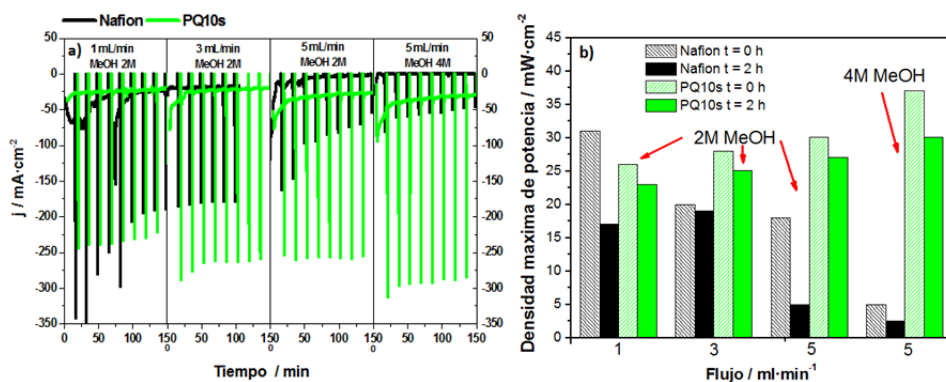


Figura 38. Evaluación en monocelda a diferentes flujos (1, 3 y 5 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$) y concentraciones de 2M y 4M de metanol para MEAs con electrolitos de Nafion® 117 (negro) y PQ10s (verde). (a) Densidad de corriente frente al tiempo para las diferentes MEAs y (b) diagrama de barras con los valores de densidad de potencia máxima en los diferentes casos

b) Métodos de ensayo a largos tiempos de operación

Una vez realizado el estudio a potenciales fijos y tiempos cortos de trabajo, se procede a la realización de tests con mayores tiempos de operación, con la finalidad de conocer en mayor detalle las causas de fallo así como los rendimientos de los diversos componentes. Para ello se realizarán dos tipos de ensayo: a potencial fijo y con ciclos de trabajo a distintos potenciales durante periodos largos.

El primero de los estudios es realizado mediante un método de trabajo a voltaje constante: se aplica un potencial de 0.3 V durante las 60 h de ensayo (Figura 39b).

Además, se realiza otro ciclo de trabajo en el que se pretende simular las condiciones reales de operación pero con periodos cortos de tiempo en cada paso. Las MEAs se someten a un ciclo en el que se alternan tres potenciales durante las 60 horas que dura el ensayo. Como se muestra en la Figura 39a, durante el ciclo, de un minuto y 10 segundos de duración, el sistema se somete a diferentes estados

- 1) OCP durante 20 s, simulando el estado de reposo del sistema,
- 2) 0.3 V durante 20s, simulando el trabajo estándar del dispositivo,
- 3) OCP durante 20 s,
- 4) 0.1 V durante 10 s, simulando un perfil de trabajo más exigente del dispositivo.

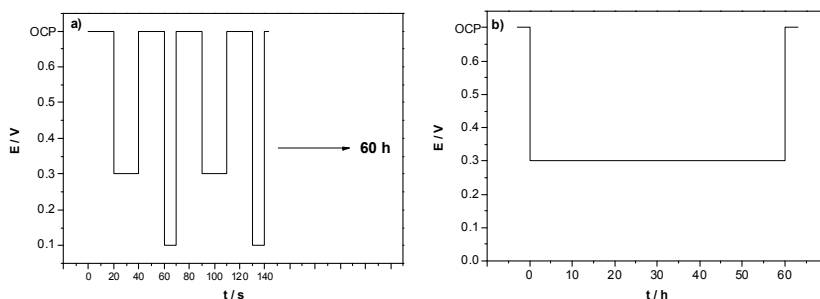


Figura 39. Diagramas de operación a) en ciclos de trabajo y b) a potencial constante

Ensayos a tiempos largos mediante potencial fijo

MEA estándar

En primer lugar se inicia el estudio con una MEA estándar con Pt/C como cátodo y Nafion[®] 117 como electrolito sólido. Como previamente se explicó, este ensayo se realiza imponiendo un potencial fijo de 0.3 V a la MEA y de este modo se valora la degradación sufrida.

Al igual que en el caso anterior, mediante ciclos, se realiza una valoración a un tiempo de 60 horas de manera continua, sin paradas. Los resultados de las curvas de polarización y potencia se muestran en la Figura 40, con el fin de valorar los cambios producidos debido a la degradación sufrida por la MEA. A tiempo inicial, la densidad de potencia del dispositivo es de $31 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, la misma que en todos los casos de la MEA estándar anterior, dado que se trata de la misma medida. Con el paso del tiempo se produce un fuerte decrecimiento en la densidad de potencia, pasando a un valor aproximado de $6 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, lo que implica un decrecimiento del 81%, superior al presentado para el mismo tiempo usando el ciclo de potenciales como método de trabajo. Además, en lo que respecta al OCP, se pasa de un potencial de 0.62 a 0.49 V, es decir, un fuerte descenso relacionado con el fuerte deterioro del catalizador catódico debido a la presencia de metanol en el cátodo y la generación de un potencial mixto.

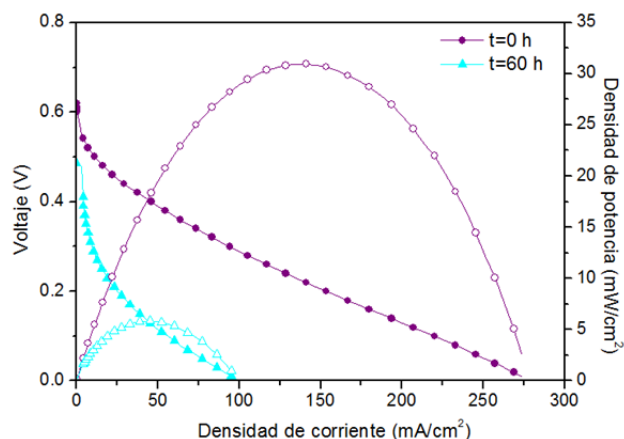


Figura 40. Curvas de polarización y potencia de la MEA estándar a tiempo 0 (círculos) y 60 h (triángulos). Los símbolos rellenos son referidos a las curvas de polarización y los huecos a las curvas de densidad de potencia

Para un análisis cuantitativo más específico de los resultados, se realizan medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). De acuerdo con el análisis de los resultados de EIS, se simula un circuito equivalente, el cual se representa en la Figura 41a. El modelo utilizado es ampliamente aceptado en la literatura para DMFC [22, 23] y explicado con más detalle en la parte experimental de la memoria (Capítulo 3.5.3). La aplicación de este modelo se ajusta perfectamente a los resultados obtenidos (Figura 41), representándose en los distintos diagramas de las figuras como líneas continuas, siendo los puntos las medidas experimentales. Empleando los valores obtenidos tras el ajuste para los distintos elementos del circuito, se explican las distintas reacciones que tienen lugar a ambos lados de la MEA así como se estima el comportamiento de los elementos resistivos, capacitivos e inductivos del sistema.

En el circuito definido (Figura 41a), CPE1 y R1 representan la capacidad de la interfase anódica y la resistencia de transferencia de carga de la reacción de oxidación de metanol, respectivamente. R4 está asociada a la electrooxidación del CO_{ads} como intermedio de reacción y L4 es el elemento inductivo debido al impedimento en la interfase debido a la lenta cinética de la reacción con el CO_{ads} sobre la superficie catalítica. Debido al conocido efecto de crossover de metanol desde el ánodo al cátodo, parte del metanol y, por tanto, de los intermedios de reacción, se encontrarán en el cátodo, teniendo pues contribución en los valores de R4 y L4 aunque mucho menor que la contribución del lado anódico. R2 se identifica con la resistencia óhmica de la membrana de intercambio protónico. Al igual que pasaba con la zona anódica se definen CPE3 y R3 como valores de la capacidad de la interfase catódica y de la resistencia de la transferencia de carga de la reacción de reducción de oxígeno. El hecho de usar elementos de fase constante (CPE) en vez de condensadores ideales se debe a las inhomogeneidades del sistema, principalmente la porosidad y rugosidad de las capas catalíticas de los electrodos [22].

Una vez definido el circuito equivalente se procede al ajuste usando un software apropiado (ZView, Scribner Inc.). Los diagramas de Nyquist y Bode de la MEA estándar se muestran en la Figura 41. De una manera cualitativa

se puede apreciar un claro aumento en la resistencia global del dispositivo a partir del diagrama de Nyquist y el aumento presente en el segundo corte con el eje Z' . Además, el diagrama de Bode muestra un gran cambio en la forma de las medidas pasando el segundo de los loops, relacionado con la ORR, a frecuencias mucho más bajas y aumentando su ángulo de fase, lo que demuestra el claro deterioro del catalizador catódico con el aumento de tiempo de operación.

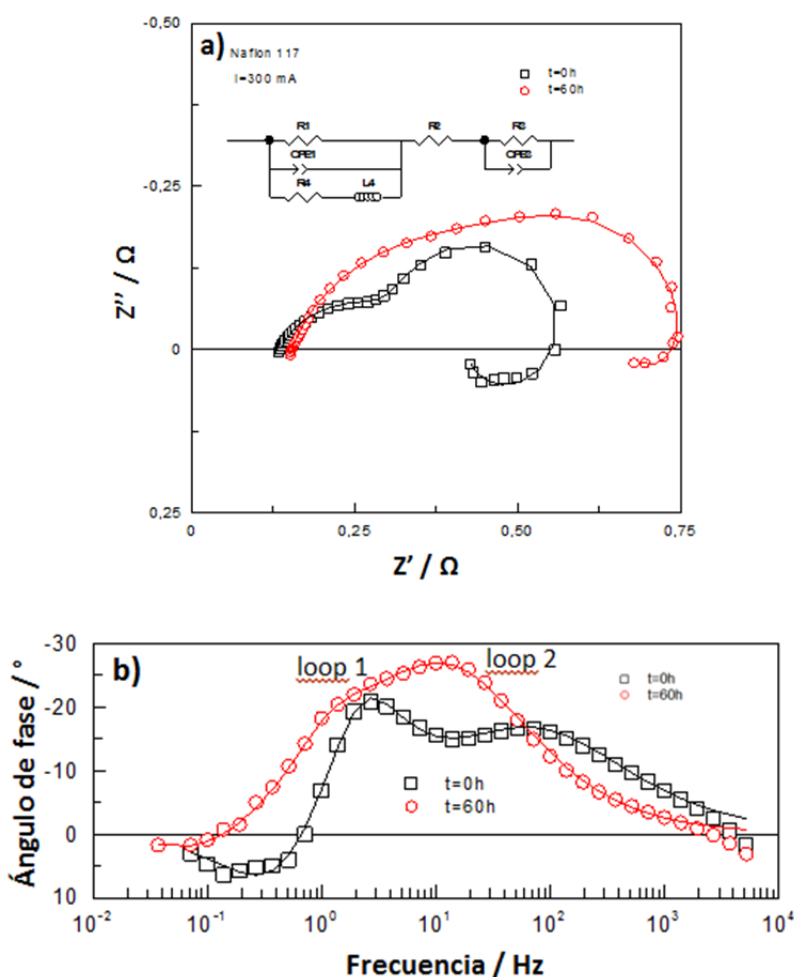


Figura 41. Medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica (puntos) y simulación (líneas) de la celda a $I = 300$ mA a 0 (cuadrados) y 60 h (círculos) representados en los diagramas de (a) Nyquist y (b) Bode. Dentro del diagrama de Nyquist (a) se ha incluido el circuito equivalente utilizado para la simulación.

A partir del ajuste de circuito equivalente se obtienen valores cuantitativos de los diferentes componentes anteriormente descritos (Tabla 4). En primer lugar, se analiza R2 con un valor de 0.135 Ω pasando a las 60 h a 0.153 Ω , incremento que puede relacionarse con una ligera degradación de la membrana debido al crossover así como a la formación de especies en las reacciones intermedias que atacan a la membrana, por ejemplo el H_2O_2 .

Para la valoración de la resistencia anódica se define el parámetro ARR, dado por la suma en paralelo de las resistencias R1 y R4:

$$ARR = \frac{R_1 \cdot R_4}{R_1 + R_4} \quad (4.4)$$

En este caso varía entre 0.078 y 0.102 Ω , suponiendo un aumento del 31%, debido principalmente a la pérdida de superficie catalítica del electrodo, por aglomeración del material catalítico o por la adsorción de especies sobre la superficie y su consiguiente pérdida de área.

El aumento de resistencia catódica, R3, será la principal fuente de degradación de la MEA. En este caso el valor de R3 varía de 0.211 Ω al inicio a 0.423 Ω a las 60 h, duplicando su valor. Esta gran variación es la que tiene mayor efecto sobre el aumento en la resistencia total y, por tanto, puede pensarse que es la responsable del aumento de la resistencia y el principal causante de la pérdida de eficiencia mostrada por la DMFC a 60h.

Tabla 4. Resultados obtenidos a partir del ajuste de las medidas de EIS usando el circuito equivalente presentando en la Figura 41

| MEA estándar | R1 (Ω) | CPE1-T (F) | CPE1-P | R4 (Ω) | L4 (H) |
|--------------|-----------------|-----------------|------------|-----------------|------------------|
| t=0h | 0.215 | 0.272 | 1.00 | 0.124 | 0.139 |
| t=60h | 0.186 | 0.701 | 1.00 | 0.225 | 0.765 |
| | R2 (Ω) | R3 (Ω) | CPE3-T (F) | CPE3-P | ARR (Ω) |
| t=0h | 0.135 | 0.211 | 0.109 | 0.69 | 0.078 |
| t=60h | 0.153 | 0.423 | 0.163 | 0.76 | 0.102 |

MEA con Nafion® modificada con PANi como electrolito

Después de analizar los resultados obtenidos con la membrana PQ10s se concluye que la cantidad de PANi incorporada es muy favorable para flujos y concentraciones altas de MeOH pero no tanto para flujos pequeños. Para $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ no presenta una mejora demasiado reseñable con respecto a Nafion® 117 sin tratar. Por lo tanto, es importante encontrar la cantidad apropiada de PANi a incorporar, con el objetivo de mejorar las prestaciones en DMFC con flujos y concentraciones menores.

Para ello se procede a realizar una nueva membrana utilizando el método químico, modificando una membrana de Nafion® 117 con menor cantidad de polímero en su estructura. En este caso, se sumerge la membrana en 0.001 M de anilina + 1 M HCl durante 15 s y posteriormente en una disolución 0.5 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ + 1M de HCl durante 10 s. Esta membrana muestra un color verdoso menos intenso que las anteriores. La σ_{ionica} es ahora 18.65 mS/cm frente 10.66 mS/cm para PQ10s. Se procede a la preparación de la MEA con PtRu/C y Pt/C. Para el test de durabilidad, se impondrá un valor de potencial constante de 0.3 V de manera continua hasta llegar a la desactivación en densidad de potencia y densidad de corriente similar a la obtenida con la misma MEA con Nafion® 117. Para el ensayo se alimentó la monocelda con metanol 2M a flujo de $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ en el ánodo y con O_2 puro a 3 bar y $200 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ en el cátodo.

De acuerdo con las curvas de polarización y potencia mostradas en la Figura 42, se obtienen valores de densidad de potencia de 28.5 mW/cm^2 a tiempo inicial, un 8% menores que la correspondiente a la MEA con Nafion® 117 y a su vez mayor que la MEA con PQ10s como electrolito. Seguidamente se evaluaron tiempos de operación de 60 y 135 h a potencial constante de 0.3 V. Las medidas fueron realizadas sin paradas hasta alcanzar 60h y, en el caso de la MEA de PQ0.001M, 135 h de trabajo. Después de 60h de funcionamiento la pérdida de eficiencia presentada por el dispositivo, de acuerdo con las medidas de máximos en densidad de potencia, son del orden de 81% para la monocelda con membrana de Nafion® 117, mientras que para la MEA con membrana de PQ0.001M es de sólo el 58%. Esos resultados para los mismos tiempos de evaluación muestra como la MEA modificada

con PANi supone un importante avance en durabilidad con respecto a la membrana comercial. Si se procede a continuar la evaluación de la MEA hasta alcanzar puntos de degradación en densidad de corriente y potencia similares, se debe extender el experimento hasta las 135 h, con una pérdida final aproximada del 76% similar a la del Nafion[®] 117 a 60 h (Figura 42).

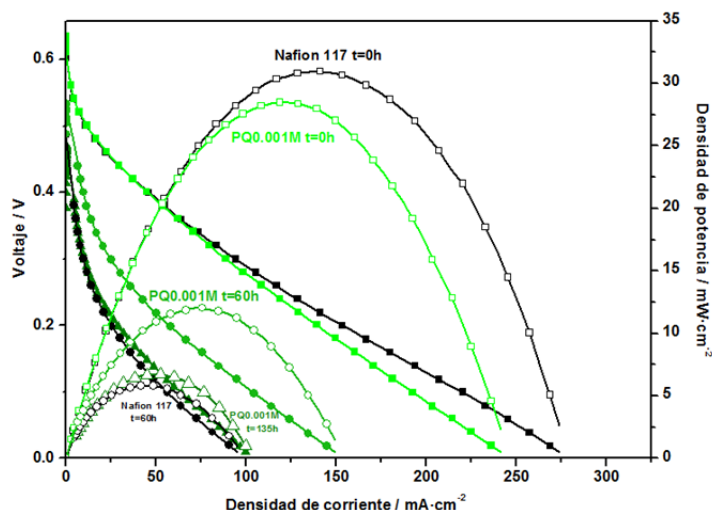


Figura 42. Curvas de polarización y potencia de MEAs con Nafion[®] 117 (negro) y PQ0.001M (verde) como electrolitos medidas a 0.3 V a tiempos de 0 (cuadrados), 60 (círculos) y 135 h (triángulos)

Con respecto a los valores de OCP para ambas MEAs, a tiempo inicial, ambas muestran valores similares cercanos a 0.61 V pero decrecen de manera diferente, decayendo hasta 0.48 V a las 60 h para la MEA de Nafion[®] 117 mientras en la de PQ0.001M se mantiene en 0.53 V y obteniéndose OCP de 0.48 V a las 135 h. De acuerdo con Qui y Kaufman [3] este parámetro se encuentra relacionado con la activación del catalizador y la cantidad de metanol en el cátodo. Así valores de OCP mayores son indicativos de menor crossover de metanol. Ambos resultados, de densidad de potencia máxima y OCP a diferentes tiempos de operación, muestran como la membrana modificada con PANi impide en mayor medida el paso de metanol hacia el cátodo, protegiendo, de esta manera, el material catalítico, y permitiendo una mayor eficiencia para tiempos más largos.

La Figura 43 muestra el diagrama de Nyquist y Bode de las MEAs con la membrana PQ0.001M como electrolito. De manera cualitativa puede apreciarse como la MEA de PQ0.001M apenas sufre modificación a diferencia de lo que ocurría en el caso de la MEA estándar con Nafion® 117 como membrana (Figura 41a). En relación a los diagramas de Bode (Figura 43b) la MEA con PQ0.001M como membrana muestra una leve diferencia entre 0 y 60 h, dada por un retraso en las frecuencias del loop 1, resultados muy diferentes a los mostrados para el mismo tiempo por la MEA estándar (Figura 41b), que sufría una fuerte variación. Estos resultados indican que, dado que ambas MEAs son idénticas a excepción de la membrana, el hecho de evitar el crossover de metanol está influyendo muy positivamente en los resultados obtenidos y que, por tanto, es este crossover el responsable del decrecimiento tan intenso en la eficiencia del dispositivo. A partir de las 60 h y, hasta las 135 h se produce un proceso similar en la MEA de PQ0.001M que el que se presentó anteriormente para la MEA de Nafion®, terminando con un resultado en EIS muy similar así como en las curvas de polarización vistas anteriormente. Esto conduce a interpretar que la función de la membrana de PQ0.001M es limitada, llegando a funcionar de manera similar al Nafion® sin tratamiento pero habiendo ganado muchas horas, más del doble, de durabilidad en el proceso.

Para un análisis en detalle de las medidas de EIS se realiza la simulación de acuerdo con el circuito equivalente anteriormente descrito, mostrando los resultados obtenidos en la Tabla 5. En referencia al valor de R_2 a tiempo inicial, su valor es de 0.226Ω , mayor que los 0.135Ω de la Nafion® 117 sin tratar. Este dato ya era, en parte, previamente conocido, ya que la conductividad medida en las membranas previo al ensamblado en la MEA tenía mayores valores para la Nafion® comercial que para la tratada con PANi. Además de ese primer valor, también ha de verse la evolución con el tiempo. El valor de R_2 para la MEA de PQ0.001M decrece desde 0.201 hasta 0.174Ω , hecho que podría explicarse por una pérdida gradual de la estructura de la PANi, haciendo que, con el tiempo, esta membrana se parezca más al Nafion® 117 sin tratamiento y, a la vez, justificando el aumento de crossover que se produce a partir de tiempos largos de operación.

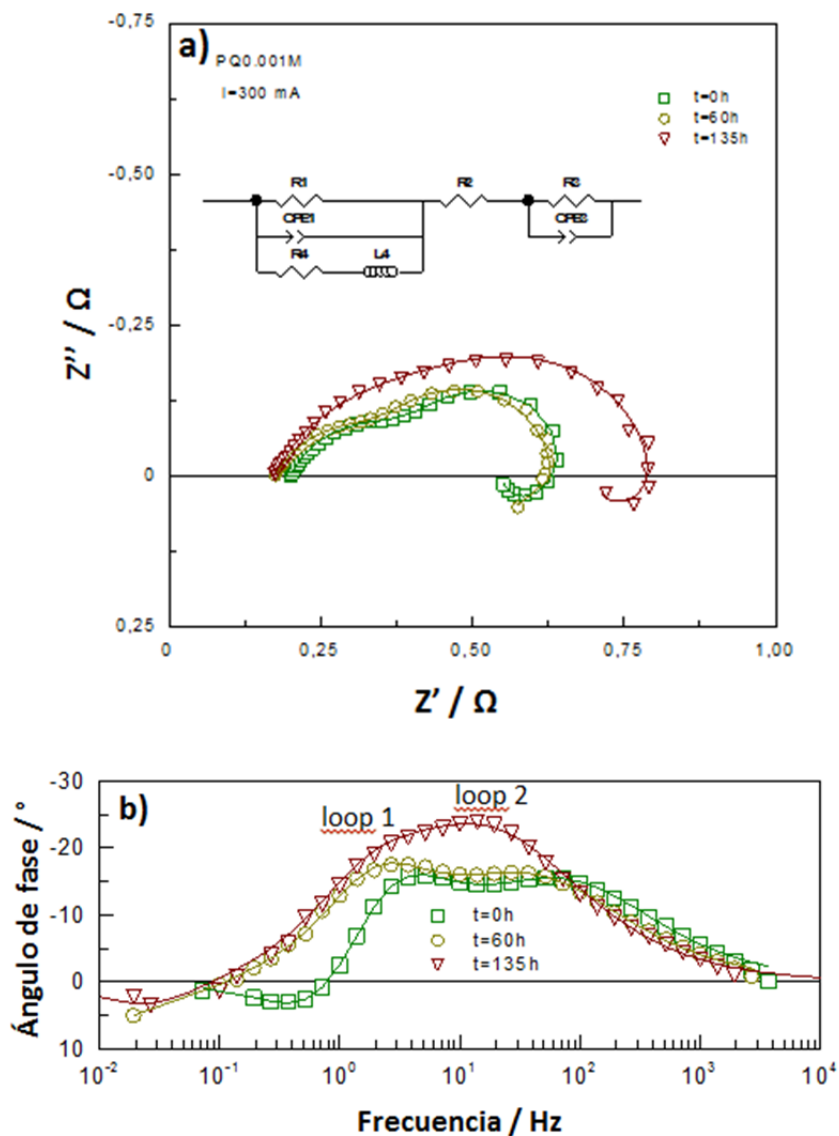


Figura 43. Medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica (puntos) y simulación (líneas) de la MEA con PQ0.001M a $I=300$ mA a 0 (cuadrados) 60 (círculos) y 135 h (triángulos) representados en los diagramas de (a) Nyquist y (b) Bode. Dentro del diagrama de Nyquist (a) se ha incluido el circuito equivalente utilizado para la simulación.

En lo referente al valor de la resistencia anódica, ARR, los valores son mayores desde tiempo 0 para PQ0.001M que para la MEA comercial, debido a que la peor conductividad de la membrana supone una peor eficiencia de todos los componentes del sistema, pero con el paso del tiempo el aumento de la resistencia es menor, de sólo el 10% a las 60 h. Esto puede ser debido al

menor crossover, que no afectará a la zona anódica, pero sí lo hará al término de R4. Este término, aun siendo principalmente debido a la zona anódica, también afecta a la zona catódica y, en el caso de esta MEA, sufre un menor incremento, lo cual se verá reflejado en la ARR. El aumento en la ARR se explica con la pérdida de superficie activa del catalizador, ya sea debido a la aglomeración del catalizador o a la adsorción de especies intermedias de reacción sobre el catalizador, impidiendo las reacciones que deben llevarse a cabo.

Por último, el aumento de resistencia catódica, R3, será la principal diferencia entre esta MEA tratada y la estándar que será en la que el efecto de la PANi en la membrana causará un mayor efecto. Para la MEA con electrolito de PQ0.001M, el valor de R3 pasa de 0.226 Ω a tiempo 0 hasta 0.213 Ω , es decir, sin alterarse gracias a la presencia de una membrana capaz de evitar el crossover y, por tanto, protegiendo el catalizador. En esta MEA ha de seguir el experimento hasta las 135 h para que el aumento de R3 sea notable, aunque todavía menor que el presentado por la MEA estándar a las 60 h, con un valor de 0.354 Ω . Estos resultados en el cátodo son un claro indicativo de la mejora que presenta la membrana modificada con PANi en la DMFC protegiendo el cátodo del crossover de metanol, impidiendo la pérdida de superficie activa del catalizador hasta llegar a tiempos de duración dobles que en el caso de la MEA de Nafion[®] 117.

Tabla 5. Resultados obtenidos a partir del ajuste de las medidas de EIS usando el circuito equivalente presentando en la Figura 43

| PQ0.001M | R1(Ω) | CPE1-T(F) | CPE1-P | R4(Ω) | L4(H) |
|----------|----------------|----------------|-----------|----------------|------------------|
| t=0h | 0.248 | 0.268 | 0.98 | 0.246 | 0.113 |
| t=60h | 0.243 | 0.417 | 0.99 | 0.311 | 3.963 |
| t=135h | 0.273 | 0.473 | 0.95 | 0.473 | 4.230 |
| | R2(Ω) | R3(Ω) | CPE3-T(F) | CPE3-P | ARR (Ω) |
| t=0h | 0.201 | 0.226 | 0.067 | 0.73 | 0.123 |
| t=60h | 0.176 | 0.213 | 0.122 | 0.72 | 0.136 |
| t=135h | 0.174 | 0.354 | 0.160 | 0.72 | 0.173 |

A partir de la caracterización mediante EIS podemos asegurar que, las mejoras presentadas anteriormente en las curvas de polarización, se deben al efecto de la modificación de la membrana con PANi, evitando el crossover de metanol y protegiendo la zona catódica. Además, pudo verse como, a partir de cierto tiempo, el efecto de la PANi comienza a desaparecer a medida que se degrada la membrana, pasando a ser similar a una Nafion® 117 sin tratar. Esto hace que la resistencia de la membrana baje, permitiendo que el metanol sea capaz de cruzar la membrana e interferir en mayor medida la reacción de ORR del cátodo.

Las mejoras obtenidas a partir de la modificación de la membrana son importantes, como se ha podido ver a partir del test de durabilidad, con un tiempo final del ensayo mayor al doble que en el caso de la MEA con la membrana de Nafion® 117 sin tratar.

A partir del ensayo a potencial constante, y pensando en una aplicación real, se trata de hacer un cambio en las condiciones de trabajo pasando a un ensayo en ciclos de potencial a diferentes voltajes, con el fin de conocer en mejor medida el comportamiento de los sistemas en este tipo de procesos. Es por eso, por lo que se presenta un tipo de ensayo con tres zonas diferenciadas a partir de los tests start – stop habituales. En este sistema se aplicará un potencial de paro y dos de trabajo diferentes, con necesidades energéticas distintas, más próximo al comportamiento normal de un dispositivo real.

Ensayos mediante ciclos de potencial

MEA estándar con Pt/C como cátodo

Igual que para el ensayo mediante potencial fijo se realizan primero medidas con la MEA estándar antes de probar con MEAs con elementos modificados. Estos ensayos, como anteriormente se ha explicado, se llevarán a cabo imponiendo diferentes potenciales durante cortos tiempos, con el fin de simular una aplicación real de trabajo.

La Figura 44a muestra las curvas de polarización y potencia obtenidas para la MEA estándar al inicio y a las 22, 40 y 60 horas aplicando el ciclo

anteriormente descrito. Estas paradas en el sistema se han realizado para medir la polarización de la MEA y así poder caracterizar su estado durante el test.

En el inicio, $t = 0$ h, la curva de polarización presenta una densidad de potencia máxima de 31 mW cm^{-2} a una densidad de corriente de 150 mA cm^{-2} . Sin embargo, como se observa en la Figura 44, su rendimiento decrece progresivamente a consecuencia del trabajo al que está sometida. La MEA presenta una pérdida en densidad de potencia de un 32.3% a las 22 h, de 49.2% a las 40h y de 65.9% a las 60h. Este resultado, en comparación con el obtenido a potencial fijo, desmiente la tesis generalizada de que los procesos de ciclado producen un mayor deterioro en las pilas de combustible que los procesos de larga duración a voltaje fijo [23].

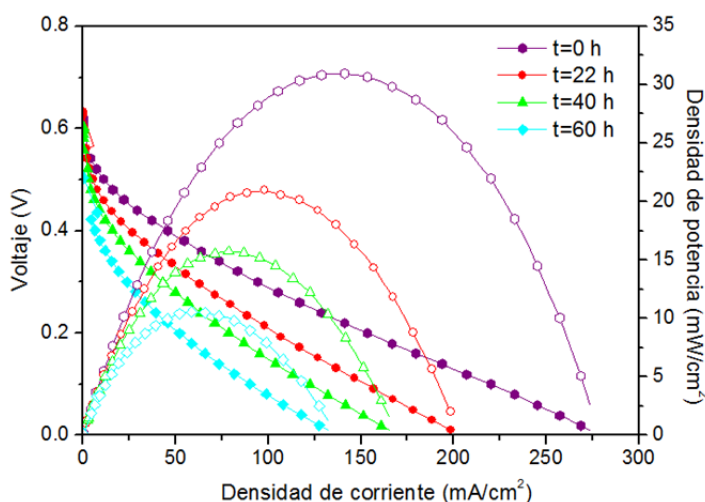


Figura 44. Curvas de polarización y potencia de la MEA estándar a diferentes tiempos: 0 (●), 22 (●), 40 (▲) y 60 h (◆). Los símbolos rellenos son referidos a las curvas de polarización y los huecos a las curvas de densidad de potencia. Ánodo: MeOH 2 M 1 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Cátodo: O_2 200 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 3 bar. T: 90 °C

Uno de los mayores cambios provocados por esta degradación se observa en el valor del potencial a circuito abierto (OCP), el cual desciende de 0.62 V a tiempo inicial hasta un valor de 0.50 V (Figura 44). Este cambio es debido al efecto del crossover de metanol desde el ánodo al cátodo de la pila de combustible. La pérdida de OCP se debe a dos efectos: (1) a la pérdida de eficiencia del catalizador catódico (Pt) por la presencia de metanol

y las reacciones intermedias que se llevan a cabo, dificultando el proceso de reducción de oxígeno; y (2) a, la aparición en el cátodo de un potencial mixto correspondiente al proceso de oxidación de metanol y reducción de O_2 , lo que provoca que la diferencia de potencial total de la pila de combustible sea menor.

Estos resultados son similares a los obtenidos previamente mediante el método de potencial fijo, debido a que la MEA estándar sufre con los dos métodos de trabajo un gran deterioro, mostrando que el crossover de metanol es uno de los grandes problemas en la durabilidad de las DMFCs.

Con el objetivo de determinar el impacto de cada uno de los potenciales aplicados en el ciclado (0.1 V y 0.3 V) sobre la densidad de corriente, la Figura 45 muestra la variación que ésta experimenta en la medida de la MEA estándar durante las 60 horas del test. Los resultados muestran un descenso de la densidad de corriente en ambos voltajes, con diferencia en la intensidad de cada una de ellas. Mientras que para 0.3V el descenso gradual es de $1.58 \text{ mA}/(\text{h}\cdot\text{cm}^2)$ hasta las primeras 22h y de $1.04 \text{ mA}/(\text{h}\cdot\text{cm}^2)$ hasta las 60h, aplicando el potencial de 0.1V el decrecimiento es de $2.65 \text{ mA}/(\text{h}\cdot\text{cm}^2)$ hasta las 22h y de $1.93 \text{ mA}/(\text{h}\cdot\text{cm}^2)$ hasta las 60h. En ambos casos puede apreciarse como el cambio más fuerte se produce en las primeras horas, ya que después se produce una mayor estabilización en el decrecimiento. Esta pérdida más acelerada en las primeras horas del proceso es debida a la despolarización del cátodo, provocada por el efecto del crossover del metanol en el cátodo y por la posible conversión de los óxidos de Ru del ánodo a otros óxidos de menor valencia al entrar el catalizador en contacto con el metanol [24, 25].

Como se observa en la misma figura, el punto de mayor desactivación se produce justo después de las paradas intermedias. Este comportamiento se debe a que la activación que se aprecia después de las interrupciones es irreal y que, tras un breve periodo en el que se registran mayores corrientes, rápidamente vuelve a su estado anterior. Este fenómeno ha sido anteriormente comentado por otros autores en sistemas purgados con N_2 durante las medidas [23]. Además de este fenómeno, la pérdida de corriente

se produce en mayor medida cuando se aplica el potencial de 0.1 V, tal y como era de esperar, ya que la densidad de corriente en ese punto es mayor y, por tanto, se ve más afectada por los procesos resistivos que se llevan a cabo en la MEA.

Las medidas de EIS se realizan antes y después de los experimentos con el fin de conocer las variaciones que sufren los distintos componentes del sistema con el paso del tiempo. Las Figura 46a y b muestran, respectivamente, el diagrama de Nyquist y el Bode a tiempo inicial y final del test (0 y 60h) empleando diferentes corrientes (50 y 300 mA).

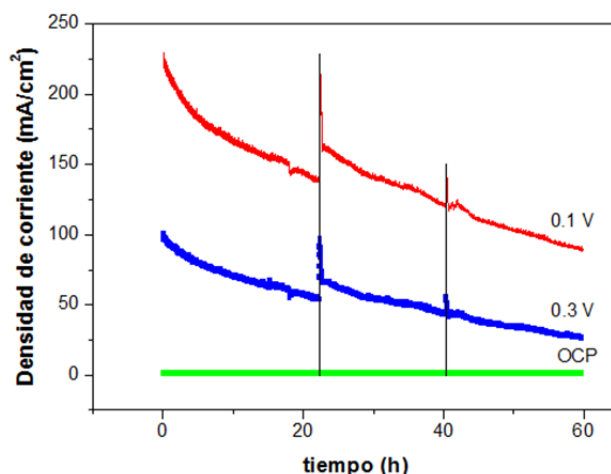


Figura 45. Variaciones en la densidad de corriente con respecto al tiempo de la MEA estándar referidos a los distintos voltajes del ciclo de operación, 0.1 (rojo) y 0.3 V (azul). Las líneas verticales muestran los puntos de parada intermedios a 22 y 40 h.

El análisis cualitativo de los diagramas muestra un largo arco capacitivo a frecuencias medias y bajas (15 - 0.2Hz), asociado al lento proceso de deshidrogenación del metanol debido a la formación de PtCO_{ads} como intermedio de la reacción. Esta especie se adsorbe fuertemente sobre la superficie del Pt bloqueando los sitios activos del catalizador e impidiendo, así mismo, la electrooxidación del metanol en ellos.

Al analizar los resultados obtenidos aplicando diferentes corrientes se observa cómo el diámetro del arco capacitivo decrece a corrientes elevadas. Este comportamiento provoca que se reduzca la resistencia en la

transferencia de carga de la oxidación del metanol, debido a que una mayor corriente conlleva una mayor polarización del sistema y, por tanto, un aumento en las velocidades de los procesos.

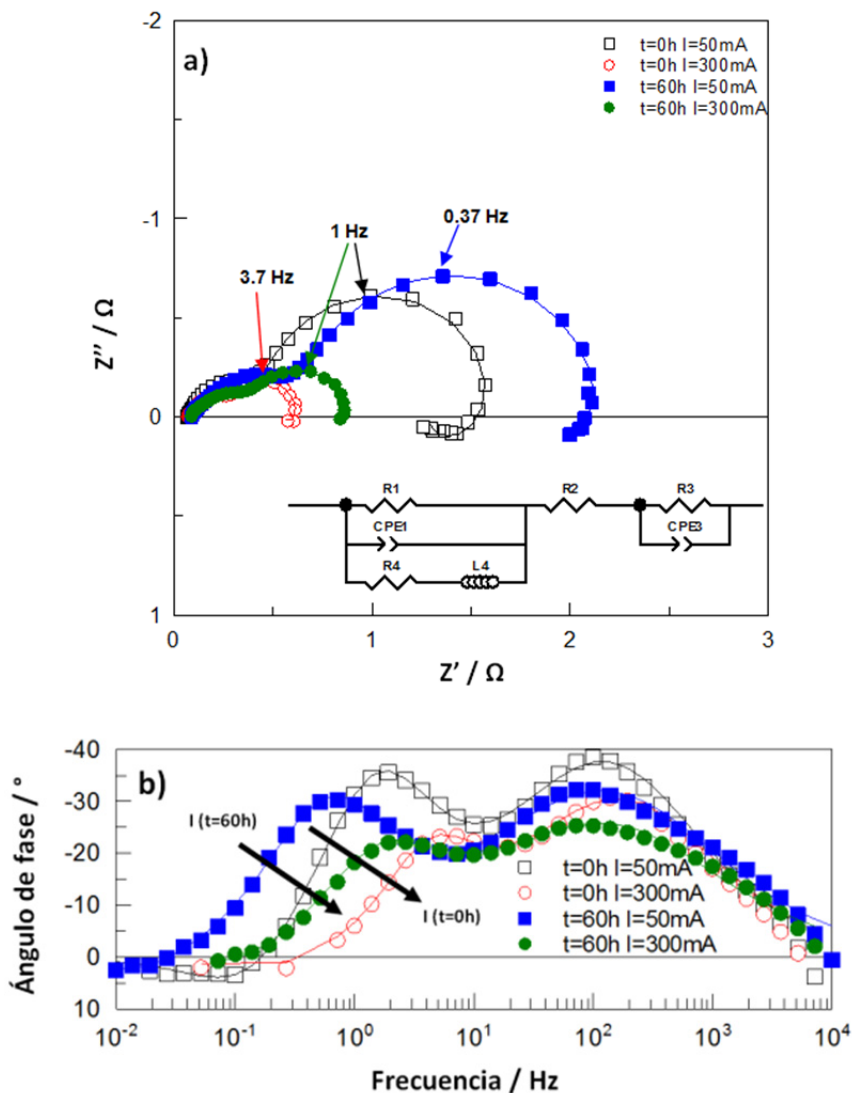


Figura 46. Medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica (puntos) y ajuste (líneas) de MEA estándar antes del test a 50 (\square) y 300 (\circ) mA y después de las 60h del experimento a 50 (\blacksquare) y 300 (\bullet) mA. a) Diagrama de Nyquist con circuito equivalente utilizado para el ajuste y b) diagrama de Bode

El diagrama de Bode (Figura 46b) muestra cómo, para los mismos tiempos de operación, el ángulo de fase decrece y se desplaza a mayores

frecuencias a medida que aumenta la corriente de medida, indicando, tal y como se observa también en el diagrama de Nyquist (Figura 46a), el aumento en la velocidad de la reacción. Así mismo, los resultados muestran que a frecuencias muy bajas el dispositivo presenta un comportamiento pseudo-inductivo. Este comportamiento se muestra en el diagrama de Nyquist mediante un pequeño lazo con valores de $Z'' > 0$ y es provocado por los intermedios de reacción que aparecen debido a la reacción de electrooxidación de metanol, ya que éstos, principalmente el CO, pueden desactivar parte de los sitios activos del catalizador a bajas corrientes, impidiendo el buen comportamiento del catalizador. Al incrementar las corrientes de medida el CO_{ads} es más fácilmente oxidable, pasando a CO_2 , despejando la superficie del Pt y permitiendo de nuevo la adsorción y oxidación del metanol en la superficie catalítica. Además, el aumento de la corriente incrementa la cantidad de especies OH_{ads} sobre la superficie de Ru y de Pt, lo cual ayuda en gran medida a la rápida oxidación del CO_{ads} desbloqueando la superficie catalítica y permitiendo la reducción de oxígeno sobre el Pt.

Para un análisis cuantitativo más específico de los resultados obtenidos mediante EIS, al igual que se hizo en los casos anteriores, se simula un circuito equivalente, el cual se representa la parte baja de la Figura 46a. Este circuito es el mismo que en los casos anteriores con tres partes diferenciadas asociadas a cada parte del sistema, electrolito (R2), cátodo (R3, CPE3) y ánodo (R1, CPE1, R4, L4).

Los valores obtenidos para los diferentes elementos del circuito se presentan en la Tabla 6 para distintos tiempos y corrientes. A partir de los valores obtenidos mediante esta técnica, puede realizarse una valoración más exhaustiva del comportamiento de las diversas partes de la pila de combustible.

La comparación de los valores de R1 al inicio y al final del experimento a ambas corrientes de trabajo muestra un claro aumento de la misma, desde 1.143 a 1.455 Ω a 50mA y desde 0.259 a 0.438 Ω a 300 mA. Este aumento en la resistencia se explica porque el catalizador envejecido presenta un peor

comportamiento ante la oxidación de metanol que el catalizador fresco a tiempo inicial. Con el paso del tiempo, el PtRu del ánodo sufre un envenenamiento progresivo debido a los intermedios de reacción que se van formando y adsorbiendo sobre el material.

Tabla 6. Parámetros obtenidos a partir del ajuste del circuito equivalente presente en la Figura 46 para la MEA

| Pt/C | I (mA) | R1 (Ω) | CPE1-T/ CPE1-P (F) | R4 (Ω) | L4 (H) | R2 (Ω) |
|-------|--------|-----------------|--------------------------|------------------|--------------------------|-----------------|
| t=0h | 50 | 1.143 | 0.153/ /1.022 | 2.673 | 4.29 | 0.068 |
| | 300 | 0.259 | 0.136/ /1.105 | 0.963 | 0.995 | 0.068 |
| t=60h | 50 | 1.455 | 0.328/ /0.966 | 6.535 | 69.44 | 0.09 |
| | 300 | 0.438 | 0.310/ /0.975 | 2.333 | 5.522 | 0.087 |
| Pt/C | I (mA) | R3 (Ω) | CPE3-T/ CPE3-P (F) | ARR (Ω) | τ^{-1} (s $^{-1}$) | |
| t=0h | 50 | 0.429 | 0.035/ 0.776 | 0.801 | 0.624 | |
| | 300 | 0.288 | 0.042/ 0.749 | 0.204 | 0.97 | |
| t=60h | 50 | 0.622 | 0.049/ 0.676 | 1.19 | 0.094 | |
| | 300 | 0.356 | 0.075/ 0.66 | 0.369 | 0.422 | |

Se define un nuevo parámetro ($\tau = L4/R4$) que representa una constante de tiempo que indica la velocidad con la que el recubrimiento de los intermedios de reacción adsorbidos sobre el catalizador llega a un estado de equilibrio. De ese modo, $\langle \tau^{-1} \rangle = s^{-1}$ podrá ser equivalente a la constante de velocidad de primer orden para la desorción oxidativa de los intermedios. El valor de τ^{-1} aumentará al incrementarse la corriente en ambos casos, pasando de 0.62 a 1.03 s $^{-1}$ a tiempo 0 y de 0.09 a 0.42 s $^{-1}$ a tiempo 60h. Puede comprobarse cómo a tiempos largos de operación el valor de τ^{-1} es menor. Este hecho puede explicarse admitiendo que la desorción oxidativa de los intermedios en el catalizador envejecido es más lenta que sobre el catalizador fresco.

Como se ha comentado anteriormente, la contribución del valor de R_4 procede de ambos lados de la MEA aunque principalmente de la zona anódica. Es por ello que, si tenemos en cuenta los valores de R_1 y R_4 , es posible calcular la contribución resistiva anódica de la MEA: a este valor se le denominará ARR. Para ello se utiliza la expresión $R_1 \cdot R_4 / (R_1 + R_4)$ [22] a fin de obtener la pérdidas que presenta en su conjunto el ánodo de la pila de combustible. El valor de ARR a 50 mA varía entre $t=0h$ y $t=60h$ de 0.80 a 1.19 Ω y, en 300 mA de 0.20 a 0.37 Ω . Este aumento en la resistencia muestra el impedimento presentado por el catalizador para llevar a cabo la reacción de oxidación del metanol. Este comportamiento es posible explicarlo mediante dos fenómenos como son: (1) el aumento de especies intermedias adsorbidas sobre la superficie del catalizador, y (2) la aglomeración del catalizador producida con los tiempos largos de operación. Ambos fenómenos producen el mismo problema: la pérdida de superficie activa y, por lo tanto, el decrecimiento de la eficiencia del catalizador.

El valor de R_2 se obtiene a partir del arco de las altas frecuencias en la intersección de la medida con el eje real Z' del diagrama de Nyquist. Al igual que en los parámetros estudiados anteriormente también se produce un aumento en su valor con el paso del tiempo. Para un mismo tiempo y aplicando diferentes corrientes, los valores obtenidos son muy similares, lo cual indica que no son dependientes de la corriente y, por el contrario, sí que muestran dependencia con el tiempo y la degradación de la membrana. Comparando el valor inicial, de 0.68 Ω , con el final, de 0.9 Ω , la variación es de un 30% de su valor. Esta pérdida de conductividad se debe a la degradación de la membrana a lo largo del experimento y a las pérdidas debidas al contacto con las interfases catalíticas producidas por la delaminación y/o a los cambios de grosor de la membrana experimentados durante el proceso por las diferencias de hidratación. Por otro lado, aunque la degradación química de la membrana de Nafion[®] no está totalmente comprobada, la reacción entre los iones H_3O^+ y las especies OH^* producidas por la descomposición del H_2O_2 está señalada como una de las causas de la pérdida de eficiencia en numerosos trabajos (Mittal et al.). El H_2O_2 puede formarse durante la ORR no completa, cuando se intercambian dos electrones en lugar de cuatro o por el crossover de oxígeno desde el cátodo

hasta el ánodo, dando lugar a la formación de H_2O_2 por reducción. Además, el proceso característico de crossover de metanol puede causar un aumento en el grosor de la membrana, produciendo a su vez la degradación de la misma. Debido a todos estos procesos la membrana sufrirá una importante pérdida de sus cualidades y, por lo tanto, un claro aumento de su resistencia a largos periodos de operación.

El proceso de reducción de oxígeno es descrito por el valor obtenido para R3 como resistencia de la transferencia de carga de la reacción. Al igual que lo que ocurriría con otras reacciones, esta transferencia se verá favorecida a altas corrientes y, por tanto, el valor de R3 decrecerá. El incremento presentado por R3 a diferentes tiempos e iguales corrientes es de $0.2\ \Omega$ y $0.07\ \Omega$, representando un aumento de un 45% y un 24% a 50 y 300 mA, respectivamente. Este aumento es el más elevado de entre todos los parámetros resistivos, debido a que la degradación que sufre el catalizador de Pt/C del cátodo es la mayor de todas. Esta disminución en la eficiencia del catalizador se produce por una pérdida en la superficie activa, ocasionada por los dos fenómenos anteriormente citados: la aglomeración del catalizador debida al largo tiempo de operación; y la pérdida de superficie activa, relacionada con la adsorción de metanol y otras especies provenientes de su descomposición que se encuentran en el cátodo por causa del crossover de metanol. Dado este resultado, puede valorarse el proceso de crossover de metanol y su impacto en el cátodo como una de las principales causas de la fuerte pérdida de eficiencia de la pila de combustible con respecto al tiempo de operación.

Pese a que el mayor aumento en la resistencia es el relacionado con la zona catódica, el mayor valor resistivo es el presentado por la zona anódica, ya que parte desde un principio con un mayor valor de resistencia. Esto puede deberse a la menor cinética de reacción de la oxidación del metanol en comparación con la de la reducción de oxígeno. Teniendo en cuenta los valores de las resistencias, podemos ordenar las diferentes partes de la celda de combustible en función de su valor de resistividad siendo:

resistencia de reacción anódica > resistencia de reacción catódica > resistencia de la membrana.

MEA con PtCoRu/C como cátodo

Se ha trabajado con el catalizador PtCoRu/C, a pesar de mostrar unos resultados a $t=2h$ de operación ligeramente inferiores al Ru-Pt/C-PP, ya que su contenido en Pt se asemeja más al de los catalizadores comerciales, con un 36% de carga metálica frente a la del 40% del Pt/C comercial. Sin embargo, el catalizador de Ru-Pt/C-PP presentaba una carga metálica de solo el 18%, muy por debajo a los estándares utilizados. Pese a tratarse de una carga menor, en los estudios en monocelda siempre se comparan MEAs con la misma carga ($1 \text{ mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$) lo que supondrá un mayor espesor de la capa catalítica y podrá conllevar pérdidas de eficiencia a tiempos largos de operación, debido posiblemente a problemas difusionales del oxígeno. Esto supondrá baja eficiencia no relacionada directamente con el crossover de metanol si no con otro tipo de circunstancias, impidiéndonos, por lo tanto, una valoración exhaustiva usando condiciones experimentales similares a las empleadas con el catalizador de PtCoRu/C.

El estudio de durabilidad empieza con un tiempo inicial igual al que se presentaba en la Figura 36a, ya que se trabaja en las mismas condiciones. Como anteriormente se había dicho, la MEA con Pt/C como cátodo presenta un valor inicial mejor y no es demasiado relevante la presencia de metanol en la zona catódica. La Figura 47 muestra, además de ese tiempo inicial, el resultado de las curvas de polarización y potencia tras 60 h, el cual se ha tomado como referencia al ser el tiempo final de la MEA estándar de Pt/C. En este tiempo y en este caso, se ha obtenido una densidad de potencia menor a $11 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, lo que supone una pérdida cercana al 66%. Además, a un tiempo de 60 h, la MEA bajo estudio todavía tiene una potencia de $21 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, es decir, una pérdida de sólo el 25%, mostrando claramente un comportamiento mejor que la MEA estándar. Para obtener una densidad de potencia y de corriente similar a la obtenida por la MEA con Pt/C como cátodo se debe prolongar el experimento hasta las 312 h, esto es, una duración final cinco veces mayor.

Este resultado, como ya se ha comentado con anterioridad, indica una clara mejora en la durabilidad final de la MEA. La tolerancia que presenta el catalizador de PtCoRu/C se debe principalmente a la baja actividad que este presenta a la oxidación de metanol sin perder sus cualidades para la reducción de oxígeno, indispensables para el catalizador catódico. La existencia de Ru en su forma oxidada permite evitar la adsorción del metanol, así como de otras especies intermedias de reacción, permitiendo de este modo que el Pt realice la función de reducción de oxígeno en perfectas condiciones.

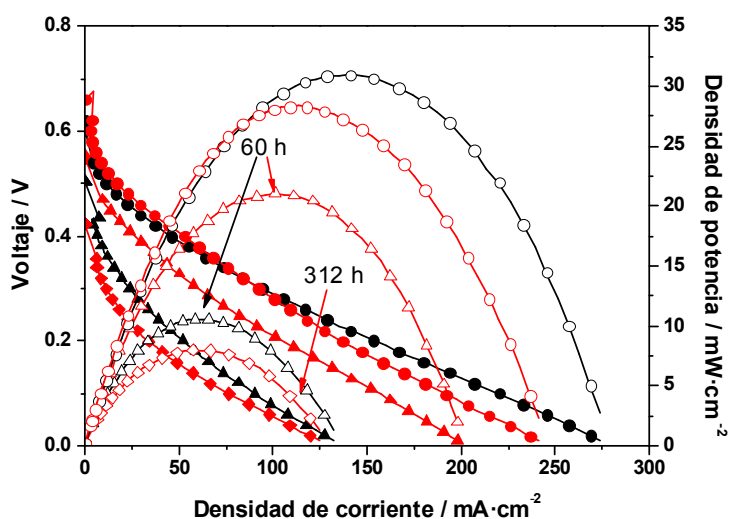


Figura 47. Curvas de polarización y potencia de MEAs con Pt/C (negro) y PtCoRu/C (rojo) como cátodo a tiempo inicial (círculo), a 60 h (triángulo) y a 312 h (rombo) en el caso del PtCoRu/C

Al igual que en el apartado anterior, en este caso también se procedió a la medida de EIS durante el ciclo de trabajo de la MEA, con el fin de determinar más detalladamente el comportamiento de los distintos elementos que forman la pila de combustible. En primer lugar, se realiza un estudio a tiempo inicial de la misma para apreciar en más detalle las cualidades de las diferentes partes de la MEA, principalmente el material catódico por ser el objeto de estudio. Para este estudio se procedió a realizar la EIS a cinco corrientes diferentes: OCP, 25, 50, 100 y 400 mA en modo galvanostático.

En la Figura 48a, correspondiente al diagrama de Nyquist, se observa un semicírculo en el diagrama a frecuencias medias y altas ($10^5 - 30$ Hz), el cual se relaciona con la reacción de ORR del cátodo de la MEA. También a altas frecuencias se encuentra el primer corte con eje real (Z'), que representa la resistencia interna del sistema, reflejada principalmente por la resistencia óhmica de la membrana de intercambio protónico. Este valor tampoco varía con respecto a las diferentes corrientes por ser intrínseco a la membrana.

El diagrama de Bode (Figura 48b) representa el ángulo de fase frente a la frecuencia y las distintas contribuciones. El llamado loop 2 se encuentra situado entre frecuencias de $10^5 - 30$ Hz. Es identificado con el proceso de ORR y no sufre un cambio demasiado notable con respecto a la corriente de medida. El identificado como loop 1, localizado entre $30 - 0.1$ Hz, tiene dos componentes: 1) la contribución de la oxidación de metanol, caracterizada por el arco con valores de ángulo negativos; y 2) el arco inductivo con valores positivos, propio de la adsorción de intermedios de reacción, principalmente CO_{ads} , sobre la superficie del catalizador.

El loop 1 se ve fuertemente influenciado por la corriente de medida, decreciendo apreciablemente el módulo del ángulo de fase a la vez que el máximo se desplaza hasta frecuencias más altas. Incluso a mayor corriente, 400 mA, puede verse como el loop 1, debido a la gran asimetría mostrada por el loop 2, tiende a solaparse con este último, permaneciendo así la contribución del metanol en el sistema. Este desplazamiento hacia valores más altos en frecuencia y más bajos en ángulo de fase indica que, a medida que aumenta la corriente y se polariza más fuertemente el sistema, la reacción de oxidación de metanol y la adsorción de CO en la superficie del catalizador se modifica. De este modo, la Figura 48b permite comprobar cómo, al aumentar la corriente, se aumenta la velocidad de reacción de la oxidación de metanol, ya que se desplaza a frecuencias más altas. Esto permite el paso del CO_{ads} a CO_2 , disminuyendo la presencia de adsorbatos sobre la superficie y, por lo tanto, aumentando la superficie catalítica del material, lo que favorece en gran medida las reacciones llevadas a cabo.

Para una valoración cuantitativa de los resultados obtenidos mediante EIS se realiza una simulación a partir del circuito equivalente presentado en la Figura 48a, al igual que en el Capítulo 3.5.3. Este circuito permitirá estimar los valores de los componentes relacionados con el ánodo, cátodo y membrana del sistema. Al tratarse del mismo circuito equivalente que en el capítulo anterior sus elementos estarán identificados con los mismos fenómenos. R1 y CPE1 se identifican con la MOR y la doble capa capacitiva del ánodo. R4 y L4 lo harán con la transferencia de carga asociada a la electrooxidación del CO_{ads} sobre la superficie catalítica y la inductancia responsable del retraso en el ángulo de fase debido al ralentizamiento causada por el CO_{ads} . El valor de R2 está relacionado con la resistencia interna del sistema, la cual es prácticamente igual a la resistencia óhmica de la membrana. R3 y CPE3 se deben a la transferencia de carga del cátodo y la capacidad de la doble capa catódica.

Los resultados obtenidos a partir del ajuste del circuito equivalente se expresan en la Tabla 7. En primer lugar, empleando esta metodología se observa, al igual que en la visualización cualitativa, cómo el valor de los elementos asociados al ánodo sufren una mayor variación con respecto al aumento de la corriente de medida. R1 muestra un cambio desde $5.66 \, \Omega$ a OCP a $0.31 \, \Omega$ a 400 mA. Este resultado confirma que, a corrientes más elevadas, se favorece la reacción de oxidación de metanol. La alta resistencia a bajas corrientes se puede justificar, además de por el aumento en la velocidad de reacción al aportar más energía al sistema, por la disminución de adsorbatos en el catalizador. Los resultados de la Tabla 7 muestran una disminución importante de los valores de R4 y L4 con el aumento de corriente, asociado a una disminución de las especies adsorbidas, principalmente CO, sobre la superficie del catalizador gracias a la presencia de OH_{ads} . El cálculo de $L4/R4$ pasa de un valor de 3.20 s a OCP hasta 0.21 s a 400 mA reflejando que a altas corrientes la desorción oxidativa es más rápida.

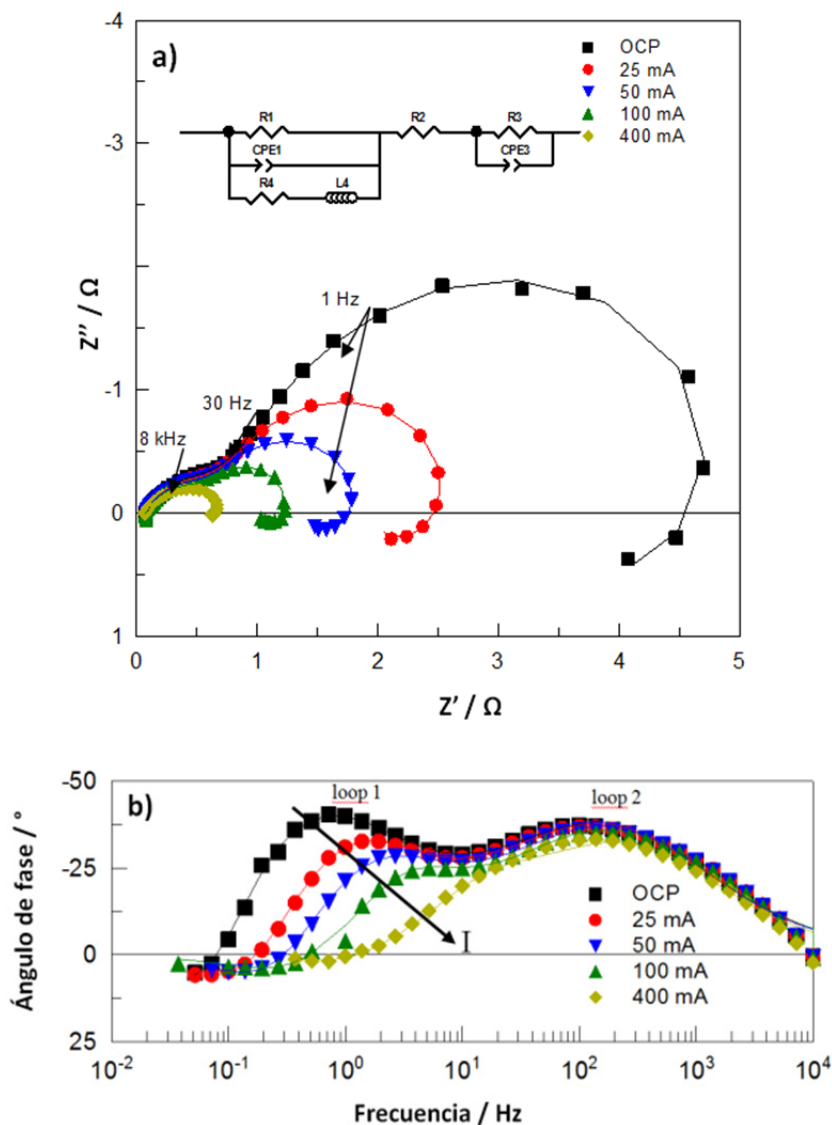


Figura 48. Medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica (puntos) y simulación (líneas) de la celda antes del test (0h) a OCP (■), 25 (●), 50 (▼), 100 (▲) and 400 (◆) mA. Dentro del diagrama de Nyquist (a) se muestra el circuito equivalente empleado para la simulación. En el diagrama de Bode (b) se muestra con una fleche el desplazamiento del ángulo de fase en función al crecimiento en corriente

Por otro lado, los resultados indican que el valor de R_2 permanece casi inalterado a lo largo de todas las medidas, con un cambio de sólo 0.006Ω , debido a la gran estabilidad de la membrana de Nafion® 117. Asimismo, el valor de R_3 , asociado al cátodo, sufre alteraciones menores que las presentadas en el ánodo. No obstante, estas variaciones son importantes, ya

que demuestran la mejora del proceso con la corriente. En relación al CPE3, se ve una variación muy ligera, de 0.035 F a OCP a 0.031 F a 400 mA, lo cual se podía apreciar directamente del diagrama de Bode debido a la invariabilidad en el ángulo de fase del loop 2.

Tabla 7. Valores de EIS a diferentes corrientes estimados a partir del circuito equivalente mostrado en la Figura 48a

| PtCoRu/C t=0h | R1 (Ω) | CPE1-T(F) | R4 (Ω) | L4 (H) | R2 (Ω) | R3 (Ω) | CPE3-T(F) |
|------------------|--------------------|-----------|--------------------|-----------|--------------------|--------------------|-----------|
| | | CPE1-P(F) | | | | | CPE3-P(F) |
| OCP | 5.659 | 0.164 | 4.999 | 15.950 | 0.081 | 0.687 | 0.035 |
| | | 0.804 | | | | | 0.703 |
| 25 mA | 2.221 | 0.148 | 2.705 | 4.200 | 0.078 | 0.671 | 0.034 |
| | | 0.871 | | | | | 0.709 |
| 50 mA | 1.358 | 0.139 | 1.667 | 1.688 | 0.078 | 0.599 | 0.031 |
| | | 0.876 | | | | | 0.719 |
| 100 mA | 0.602 | 0.100 | 0.917 | 0.741 | 0.078 | 0.597 | 0.032 |
| | | 1.024 | | | | | 0.716 |
| 400 mA | 0.314 | 0.057 | 0.816 | 0.171 | 0.075 | 0.308 | 0.031 |
| | | 0.944 | | | | | 0.734 |

Una vez caracterizado mediante EIS la MEA de PtCoRu/C a tiempo inicial, se procede a valorar el sistema a diferentes tiempos de operación, 0, 20, 60 y 312 h a una corriente fija de 100 mA. El diagrama de Nyquist (Figura 49a) muestra que la resistencia total del sistema decrece con el tiempo, pudiendo tratarse de un resultado difícil de explicar, ya que entra en contradicción con la Figura 47, en la que se observaba la degradación que sufre la MEA en su conjunto. Un comportamiento similar al aquí encontrado se presentó en trabajos anteriores para ciclos de larga duración con procesos de parada en el sistema con purgas [26]. En este trabajo justifican esta bajada de la resistencia a la purga de O_2 en el cátodo, ya que ésta puede ayudar a la oxidación del metanol o los intermedios, permitiendo así su eliminación de la superficie del catalizador ayudado por el alto sobrepotencial debido a la parada.

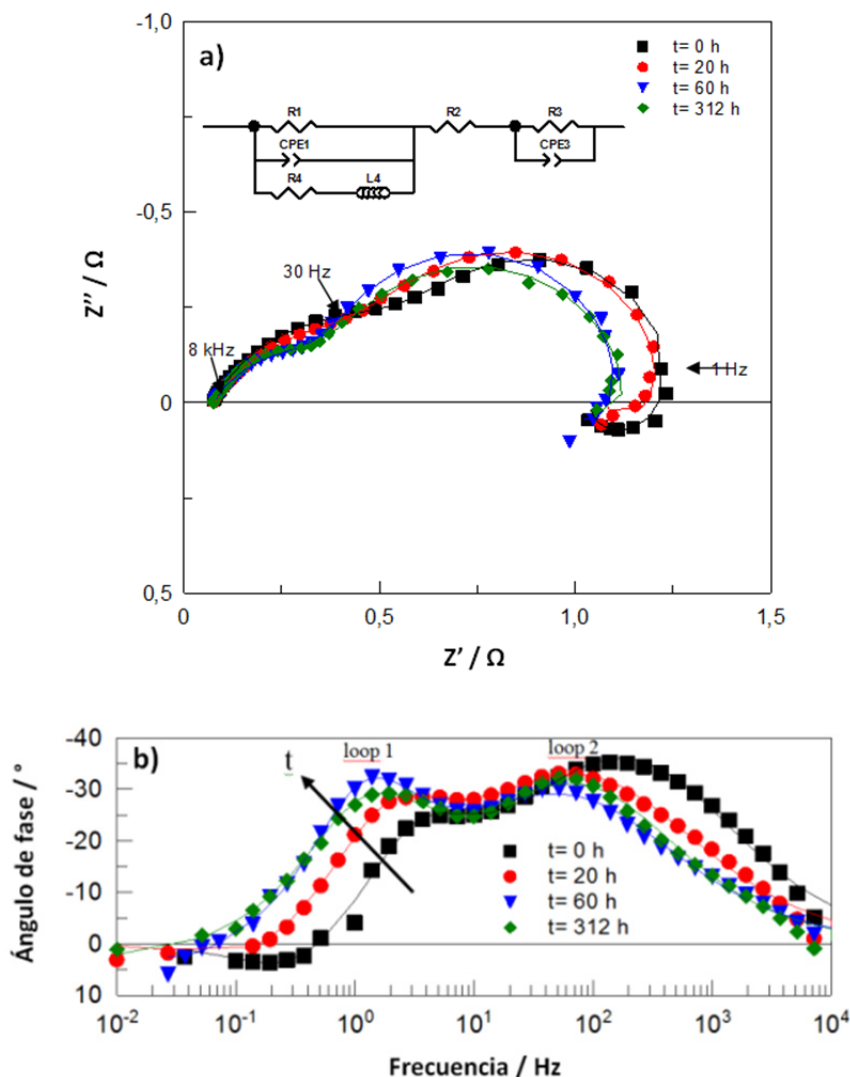


Figura 49. Medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica (puntos) y simulación (líneas) de la celda a $I=100$ mA y 0 (■), 20 (●), 60 (▼) y 312 (◆) horas. Dentro del diagrama de Nyquist (a) se ha incluido el circuito equivalente utilizado para la simulación. En el diagrama de Bode (b) se muestra mediante una flecha la variación del ángulo de fase con respecto al tiempo de operación

En este caso, el resultado obtenido no sigue el mismo proceso, ya que, a pesar de que la resistencia total disminuye con el tiempo, un análisis más pormenorizado de las causas de esa bajada mediante el ajuste a un circuito equivalente aportará más datos sobre este fenómeno. El modelo de circuito utilizado es el mismo al mostrado en la Figura 48 (los resultados obtenidos se representan en la Tabla 8). Los datos muestran cómo todas las resistencias

asociadas al sistema aumentan a excepción de R3 asociada a la ORR. R1 varía desde 0.602 a 0.722 Ω entre el inicio y el final del experimento, demostrando el efecto que el test de larga durabilidad provoca en el catalizador anódico, haciendo el proceso más resistivo y, por lo tanto, la reacción de oxidación de metanol más lenta.

Así mismo, en la Figura 49b, se comprueba cómo el máximo del loop 1 se desplaza hacia frecuencias más negativas, mostrando que el proceso se hace más lento con el tiempo. También, asociado principalmente a la zona anódica, se aprecia un fuerte aumento del valor de R4 de 0.917 a 3.927 Ω , indicando el aumento de CO_{ads} y otras especies intermedias de la MOR y, por lo tanto, la pérdida de sitios activos del catalizador.

Para valorar la resistencia anódica general, se define la variable ARR, que es la suma en paralelo de las R1 y R4. El valor de esta variable se encuentra indicado en la Tabla 8 y muestra un valor de 0.363 Ω a 0h y 0.610 Ω a 312 h. Este aumento se debe al incremento de R1 y R4, siendo este debido a dos procesos asociados a la pérdida de capacidad catalítica del material. Esta degradación puede deberse a: (1) la aglomeración del catalizador debido al uso durante un largo periodo de tiempo a una temperatura de 90 °C, lo que provoca un decrecimiento del área total del catalizador [22]; y (2), la adsorción de intermedios de reacción en el catalizador, evitando que la superficie esté apta para su labor de oxidación de metanol. Como último elemento directamente asociado al proceso de adsorción y desorción de CO en el material catalítico se encuentra L4, el cual aumenta considerablemente con el tiempo de operación, sobre todo a partir de las 60 h de trabajo. Este comportamiento, similar al observado en R4, muestra el problema creciente que suponen los intermedios de reacción del metanol que se adsorben sobre el catalizador y perjudican los procesos fundamentales de la pila de combustible.

El elemento del circuito que presenta una menor variabilidad con el tiempo es R2, con valores cercanos a 0.076 Ω , valor estándar de la membrana de Nafion[®] 117 que, debido a su buena estabilidad con el tiempo, no se ve modificado en el proceso.

Para justificar el decrecimiento en la resistencia global mostrada en la Figura 49, deben analizarse los resultados correspondientes a los procesos catódicos, R3 y CPE3. El valor de R3 sufre una gran modificación a lo largo del experimento, decreciendo en casi un factor 2 entre el tiempo inicial y final. Este fenómeno puede explicarse debido a la estabilidad de los óxidos de Ru durante los test de larga duración. De este modo, si con el paso del tiempo los óxidos de Ru de la zona catódica se disuelven, dando paso a un catalizador más parecido al Pt/C o PtCo/C, este proceso conllevaría una mayor actividad en la ORR que el PtCoRu/C, que es menos activo. Ese crecimiento en la actividad puede ser reflejado como una disminución en R3 o, lo que es lo mismo, una mejora en la reacción de transferencia de carga asociada a la ORR, confirmando los resultados obtenidos en la Tabla 8. Además, la posible pérdida de parte del Ru del catalizador conllevará una pérdida de la tolerancia del catalizador, ya que esta es debida en gran parte a las especies de Ru fuertemente oxidadas de su estructura por lo que el material catódico pasará a tener menor tolerancia, acelerándose así el proceso de degradación y la pérdida de eficiencia de la pila de combustible, como refleja la Figura 47. Si se realiza una comparación a tiempo inicial entre los valores presentados en la Tabla 7 a 50 mA para R3 con los valores del catalizador comercial de Pt/C, se observa cómo el valor inicial del PtCoRu/C es claramente mayor que el del Pt/C y cómo la pérdida de Ru y el respectivo paso a PtCo/C pueden asociarse a una bajada de la resistencia.

Se lleva a cabo el estudio post mortem de las MEAs, estándar y con PtCoRu/C como cátodo, con el fin de caracterizarlas al finalizar el ensayo y así obtener información relevante sobre las causas de la fuerte desactivación producida. Para ello se utilizan técnicas como SEM, EDS y XRD, que aportarán otra información completando los resultados anteriormente estudiados.

La Figura 50a muestra un corte transversal de una MEA estándar, con membrana de Nafion® 117 y Pt/C como cátodo, antes del experimento, identificándose la membrana en la parte central (zona lisa) flanqueada por los electrodos formados por la tela de carbono como capa de difusión de gases. En este caso, la capa catalítica es difícilmente identificable, al ser una fina

línea situada a los dos lados de la membrana, en la cara interna de las telas de carbono.

Tabla 8. Valores de EIS a diferentes tiempos estimados a partir del circuito equivalente mostrado en la Figura 49a

| PtCoRu/C I=100mA | R1 (Ω) | CPE1-T(F) | R4 (Ω) | L4 (H) | R2 (Ω) | R3 (Ω) | CPE3-T(F) | ARR (Ω) |
|---------------------|--------------------|-----------|--------------------|-----------|--------------------|--------------------|-----------|---------------------|
| | | CPE1-P(F) | | | | | CPE3-P(F) | |
| t=0 h | 0.602 | 0.100 | 0.917 | 0.741 | 0.078 | 0.597 | 0.032 | 0.363 |
| | | 1.024 | | | | | 0.716 | |
| t=20 h | 0.651 | 0.185 | 1.946 | 3.240 | 0.077 | 0.517 | 0.078 | 0.488 |
| | | 1.013 | | | | | 0.673 | |
| t=60 h | 0.673 | 0.290 | 2.632 | 13.420 | 0.076 | 0.365 | 0.120 | 0.536 |
| | | 1.039 | | | | | 0.671 | |
| t=312 h | 0.722 | 0.314 | 3.927 | 40.01 | 0.075 | 0.338 | 0.079 | 0.610 |
| | | 0.950 | | | | | 0.724 | |

Estudio ex situ de los catalizadores

Comparando esta figura con la obtenida una vez finalizado el experimento (Figura 50b), se aprecian manchas blancas que se identifican como grandes aglomerados de catalizador. La aparición de éstas provoca una pérdida de eficiencia del dispositivo. En el último corte transversal (Figura 50c) de la misma MEA (siendo la parte superior de la imagen la membrana y la inferior uno de los electrodos) se observa una delaminación de la capa catalítica tras el experimento, siendo esta otra causa de fallo del dispositivo tras el test. Ambos resultados están de acuerdo con el análisis previo realizado a partir de las medidas de EIS.

Mediante el uso de un sistema de EDS acoplado al SEM, pudo hallarse la presencia de Ru en la zona catódica de la celda de combustible (Figura 51). Este fenómeno se explica mediante el paso de Ru desde el ánodo al cátodo favorecido por el crossover de metanol. El Ru puede desalearse del catalizador anódico (PtRu/C) y cruzar la membrana o simplemente pasar desde el catalizador si contenía algo de Ru sin alearse desde el principio. Este resultado es, además, consistente con otros resultados de EDS obtenidos de

la relación Pt/Ru de la zona anódica. Se encuentra una mayor cantidad de Ru cuando la zona analizada está más lejos de la membrana, ya que las zonas más cercanas serán las primeras en pasar hacia el cátodo. La vía de electrooxidación del metanol tiene como principales productos de reacción al ácido fórmico y al formaldehído. Está documentado que la exposición del catalizador anódico (PtRu/C) al ácido fórmico puede acelerar la disolución del Ru del catalizador [27]. De ese modo, el óxido de rutenio hidratado que se ha formado puede migrar fácilmente a través de los poros de la membrana junto con el metanol, llegando hasta el cátodo. Esta disolución y migración del Ru contribuye a la pérdida de eficiencia del dispositivo, ya que la falta de Ru en el ánodo empeora el proceso catalítico del Pt en la oxidación del metanol.

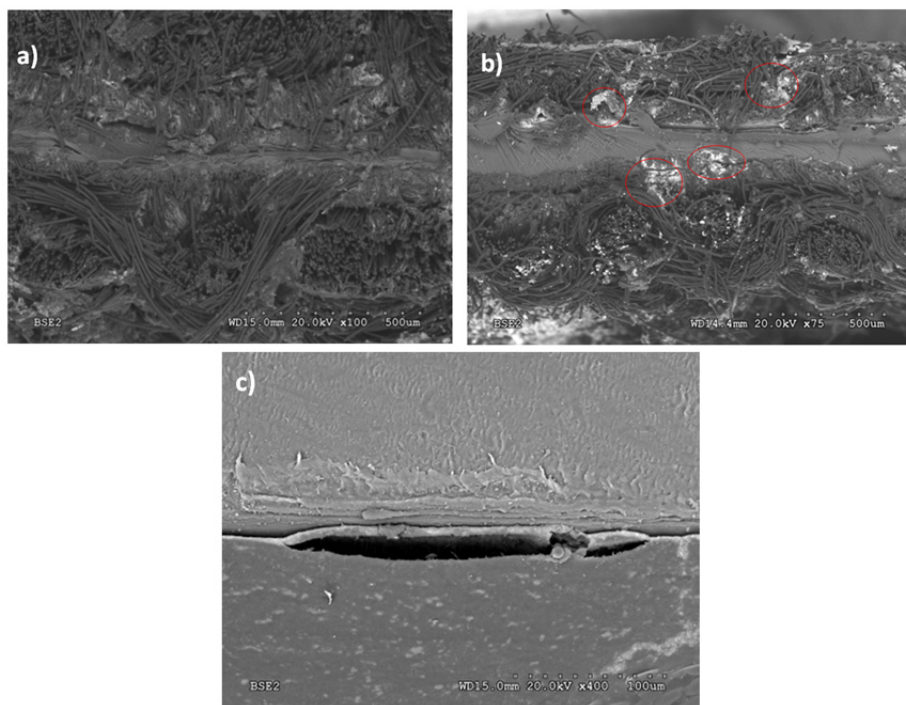


Figura 50. Micrográficas SEM de un corte transversal de la MEA estándar (a) antes y (b y c) después del test de durabilidad. La degradación de la MEA es fácilmente visible en la aglomeración del catalizador (manchas blancas en b) y la delaminación de la capa catalítica (c)

A modo de comparación entre ambas MEAs, con Pt/C y PtCoRu/C como cátodos, también se realizó un análisis mediante XRD. La Figura 52

muestra los patrones de XRD para cátodo y ánodo de la MEA estándar antes y después del ciclado. Los resultados obtenidos antes del test se han conseguido con los catalizadores antes de ser aerografiados sobre la tela de carbono, mientras que los posteriores se obtienen una vez ya sobre la tela. Para el Pt/C del cátodo (Figura 52a) se observa una estructura cúbica centrada en las caras (fcc), donde los picos principales están localizados a 2θ : 39.9° (1 1 1), 46.4° (2 0 0), 67.7° (2 2 0), 81.6° (3 1 1) y 86.1° (2 2 2), coincidiendo con los picos característicos de Pt (JPDs#04-0802). El difractograma del Pt después del ciclado presenta dos picos adicionales a 2θ : 43.3° y 53.2° , correspondiendo con los picos de la tela de carbono. Un ligero aumento de la cristalinidad del material puede percibirse debido al estrechamiento de los picos después del ensayo.

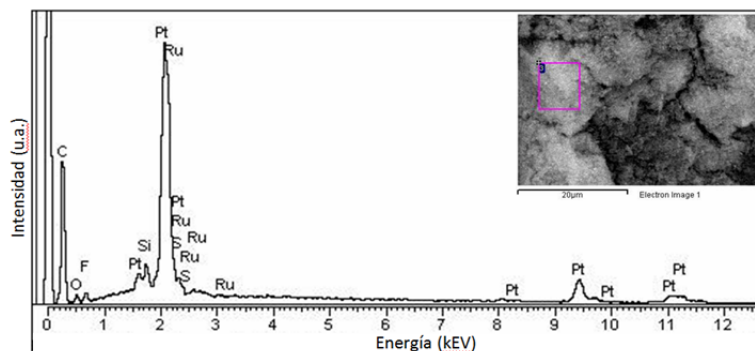


Figura 51. Resultados de EDS en el cátodo de la MEA estándar después del test de 60 h. El cuadrado rosa muestra el punto donde se realizó el análisis

Por otro lado, la Figura 52b muestra los XRD de la parte anódica de la celda de combustible antes y después del test de larga duración. Antes del test, se presentan picos a 2θ : 40.6° , 46.7° , 68.8° y 82.8° , mostrando un ligero desplazamiento en comparación con el catalizador de Pt, indicando la presencia de una aleación de PtRu. Con respecto a los resultados después del test, los picos se encuentran en el mismo ángulo que antes del test, añadiendo también en este caso los picos debidos a la tela de carbono. Sin embargo, en esta figura, se observa un ligero estrechamiento de los picos que indica una leve cristalinización del material. Anteriormente, mediante EDS, se caracterizó la desaleación del material anódico y el paso de Ru al lado catódico. Mediante XRD no es posible apreciar ninguna modificación que

indique este efecto por lo que es posible concluir que debe de tratarse de un cambio por debajo del límite de detección de la técnica de XRD, 3%.

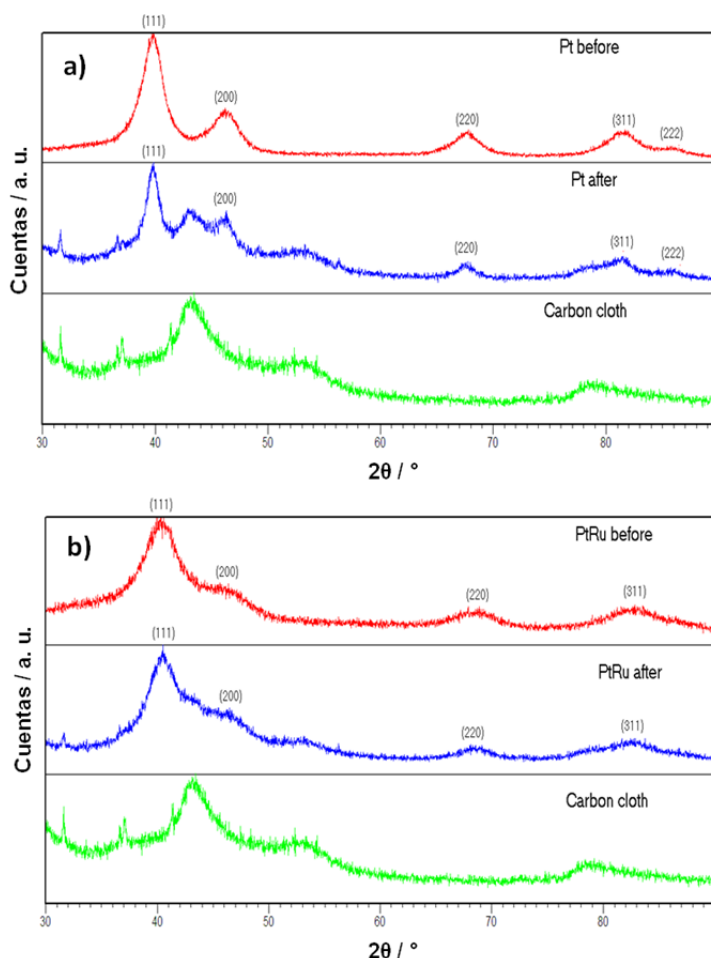


Figura 52. Difractogramas de XRD del cátodo (a) y ánodo (b) de la MEA estándar antes (línea roja) y después (línea azul) del test de ciclado. El difractograma de la tela de carbono usada como soporte se muestra en ambos casos como una línea verde

La Figura 53 muestra las medidas de difracción de rayos X para ambos catalizadores, catódico y anódico, de la MEA con PtRuCo/C como cátodo. El resultado obtenido para el catalizador catódico de PtCoRu/C fresco y usado durante 312 h (Figura 53a) presenta una clara variación en la estructura cristalina del catalizador tras el proceso de ciclado. Los difractogramas muestran una estructura fcc típica del Pt, al ser este el mayoritario, no observándose picos correspondientes a otras fases. Además, no es posible

discernir la presencia de Co_3O_4 , por coincidir sus picos preferenciales con el pico (111) de máxima intensidad del Pt. Es de destacar la anchura del pico (111) del catalizador PtCoRu/C fresco, lo que puede deberse a la presencia masiva de especies de Ru altamente oxidadas. Una vez que el catalizador es usado, se definen más claramente los demás picos correspondientes a la fase fcc del Pt del material. El cambio puede ser debido a la pérdida de las especies altamente oxidadas del Ru, de acuerdo con los resultados obtenidos de la EIS.

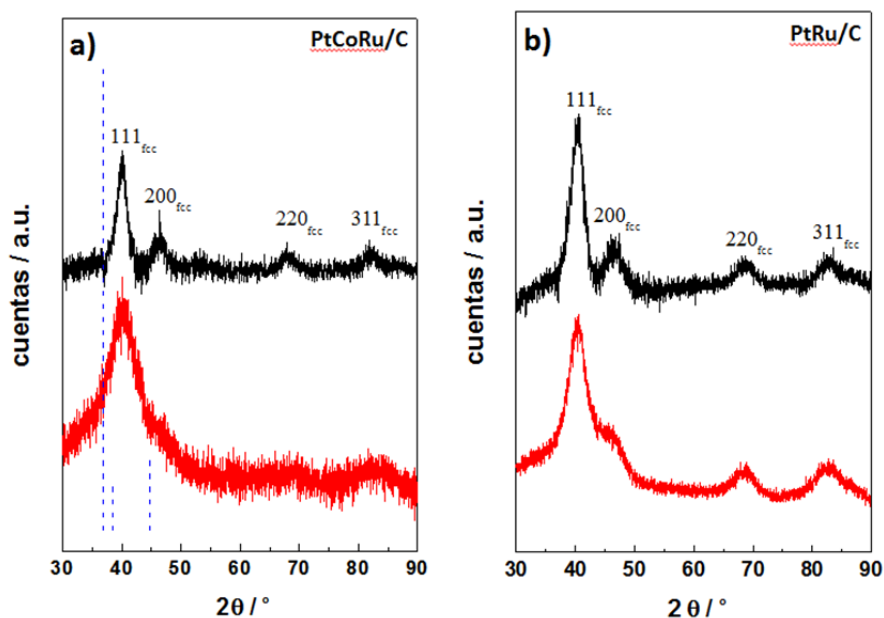


Figura 53. Difractogramas de a) PtCoRu/C y b) PtRu/C antes (rojo) y después (negro) del test. Las líneas discontinuas azules representan los picos característicos del Co_3O_4 (pdf # 01-078-1970)

Los resultados de los difractogramas de XRD para el catalizador de PtRu/C fresco y utilizado (Figura 53b) muestran únicamente los picos característicos de la estructura fcc del Pt. El difractograma muestra un desplazamiento de los picos a 2θ más bajos, lo que es característico de una aleación de PtRu. El parámetro de red de la estructura para el catalizador fresco y usado tiene un valor de 3.866 \AA , indicando que la aleación de los dos metales permanece inalterable a lo largo del experimento, aunque la desaleación podría suceder en un porcentaje menor que el de detección de la

propia técnica. La posible desaleación del material anódico de PtRu/C a medida que se trabaja con él es un comportamiento ampliamente estudiado [22, 23, 28] y también se ha demostrado anteriormente mediante la técnica de EDS. En este caso concreto, este tipo de medida no es posible realizarla, ya que el catalizador catódico contiene Ru en su estructura.

El tamaño medio de partícula de los catalizadores en ambas MEAs se calculó a partir de los patrones de XRD mediante el uso de la ecuación de Debye-Scherrer [29]:

$$d = \frac{0.9 \lambda_{\alpha 1}}{\beta_{2\theta} \cos \theta_{\max}} \quad (4.5)$$

Donde $\lambda_{\alpha 1}$ es la longitud de onda de los rayos X utilizados ($\lambda=0.15418$ nm), θ_{\max} es el ángulo del pico máximo, y $\beta_{2\theta}$ es la anchura del pico a media altura (en radianes). En este caso se ha utilizado el pico (220) que, pese a no ser el más intenso, es aquel que se encuentra libre de contribuciones debidas al soporte carbonoso [29]. Esta ecuación solo considera el efecto del tamaño de partícula para explicar el ensanchamiento de la línea, lo cual no es del todo correcto, pero se acerca a la realidad en el caso de una comparativa entre materiales similares.

De acuerdo con las medidas descritas, los resultados para la MEA estándar antes y después del ciclado (Tabla 9) varían desde 2.5 nm hasta 3.2 nm para el ánodo y desde 3.8 nm hasta 5.0 nm para el cátodo. Así mismo, para comprobar la validez del método, se realizaron medidas de TEM (Figura 54), obteniéndose resultados de tamaño medio de partícula muy similares a los obtenidos mediante la técnica de Debye-Scherrer, corroborando de esta manera los resultados obtenidos.

Pese a que las medidas realizadas a partir de la técnica de TEM muestran medias ligeramente inferiores esta diferencia no es relevante. El aumento sufrido en el tamaño de partícula es de un 26%-22% en ánodo y 32%-34% cátodo, dependiendo del método utilizado (XRD o TEM). El mayor aumento de tamaño del catalizador catódico fue previamente predicho mediante la medida de EIS. Este crecimiento puede deberse al mayor

potencial de trabajo del catalizador catódico que puede sufrir corrosión del soporte carbonoso y facilitar la aglomeración del material. Por otro lado, esta diferencia encontrada para ánodo y cátodo también puede ser debido al hecho de ser materiales diferentes, siendo el anódico un bimetalico soportado en el cual el Ru existe en parte en forma de óxidos o hidróxidos pudiendo así ser más amorfo y tender en menor medida a la aglomeración formando cristales.

Tabla 9. Tamaño medio de partícula de los electrocatalizadores de la MEA estándar

| Electrocatalizadores MEA estándar | Tamaño medio de partícula (nm) XRD (TEM) | | SSA (m ² g ⁻¹) | | Pérdida de SSA (%) |
|--------------------------------------|--|---------------------|---------------------------------------|--------------|-----------------------|
| | Antes | Después | Antes | Después | |
| Ánodo | 2.5 (2.5) | 3.2 (3.0) | 140.8 | 111.6 | 20.8 |
| Cátodo | 3.8 (3.5) | 5.0 (4.7) | 73.2 | 55.5 | 24.2 |

Los resultados del tamaño medio de partícula obtenidos para la MEA con PtCoRu/C se muestran en la Tabla 10. Estos valores muestran el aumento en el tamaño de partícula en ambos catalizadores al final del experimento debido a una aglomeración del material como anteriormente se indicó mediante la EIS. Para el PtCoRu/C se pasa de un tamaño medio de partícula de 3.2 a 4.3 nm, los cuales fueron también medidos por TEM (Figura 55) con el fin de conocer el nivel de fiabilidad de la técnica de Debye-Scherrer para este material. Como puede verse por las medidas de ambas caracterizaciones, las diferencias son mínimas y por tanto el cálculo a partir del XRD se da como válido.

Así mismo, para el catalizador anódico de PtRu/C el aumento en el tamaño de partícula varía de 2.5 a 3.4 nm, ligeramente superior al presentado para la MEA estándar presente anteriormente, pese a permanecer cinco veces más tiempo en el proceso de ciclado. Este resultado indica que una vez estabilizado el material, el proceso de aglomeración del material anódico es más lento.

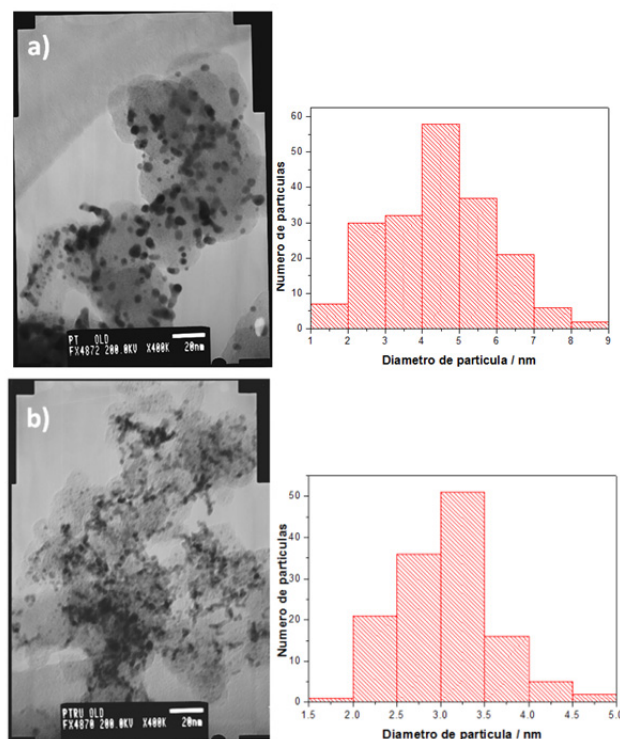


Figura 54. Micrografías de TEM y distribución de tamaño medio de partícula en cátodo (a) y ánodo (b) de la MEA estándar después del ciclado

A partir del cálculo del tamaño medio de partícula mediante la ecuación de Debye-Scherrer se realizó el cálculo de la superficie específica (SSA) de los catalizadores, asumiendo que estaban constituidos por partículas esféricas y utilizando la siguiente expresión:

$$SSA = \frac{6 \times 10^4}{\rho d} \quad (4.6)$$

donde $d(\text{\AA})$ es el tamaño medio de partícula y ρ la densidad del metal ($\rho_{\text{Pt}}=21.45 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{\text{PtRu}} = 16.91 \text{ g/cm}^3$).

Como se aprecia en la ecuación 2, la SSA es inversamente proporcional al tamaño de partícula. Así la pérdida de área específica será debida a un aumento en el tamaño del material después del test. En la Tabla 9 se muestran los valores de SSA antes y después del experimento así como la pérdida de área reflejada en porcentaje para la MEA estándar. Como

anteriormente se expuso, la pérdida de SSA es mayor en el cátodo que en el ánodo, 24% frente a 21%.

Tabla 10. Tamaño medio de partícula de los electrocatalizadores de la MEA con PtCoRu/C como cátodo

| Electrocatalizadores MEA PtCoRu/C | Tamaño medio de partícula (nm) XRD (TEM) | | SSA (m ² g ⁻¹) | | Pérdida de SSA (%) |
|--------------------------------------|--|--------------|---------------------------------------|---------|-----------------------|
| | Antes | Después | Antes | Después | |
| Cátodo (PtCoRu/C) | 3.2 (3.1) | 4.3 (4.2) | 120 | 89 | 26 |
| Ánodo (PtRu/C) | 2.5 | 3.4 | 141 | 105 | 25 |

Estos hechos corroboran que el problema del crossover de metanol es un inconveniente capital para las DMFCs y han de valorarse posibilidades para evitar este problema y salvaguardar en mayor medida la vida de los catalizadores catódicos. Este estudio realizado muestra una posibilidad de mejora en la eficiencia de los dispositivos de pila de combustible de metanol directo: el uso de ciclos de trabajo en donde se incluyan bajos potenciales, con el fin de conseguir el voltaje necesario en el cátodo para que la desorción oxidativa de los intermedios de reacción adsorbidos sobre el material catalítico sea posible, y así devolver el área activa del catalizador necesaria para realizar la función de reducción de oxígeno.

En el caso del estudio de la MEA con PtCoRu/C como catalizador, los resultados de pérdida de SSA son parecidos para ánodo y cátodo, cercana al 25%, siendo esta la mitad que la presentada por otros autores para cátodos de Pt/C [30]. Comparando con los valores obtenidos para el catalizador catódico de Pt/C, estos resultados indican que la pérdida de SSA es análoga, pero con un tiempo de trabajo PtCoRu/C cinco veces mayor. De esta manera, se corrobora el hecho de que este material electrocatalítico es más estable y tolerante al metanol que el catalizador estándar de Pt/C.

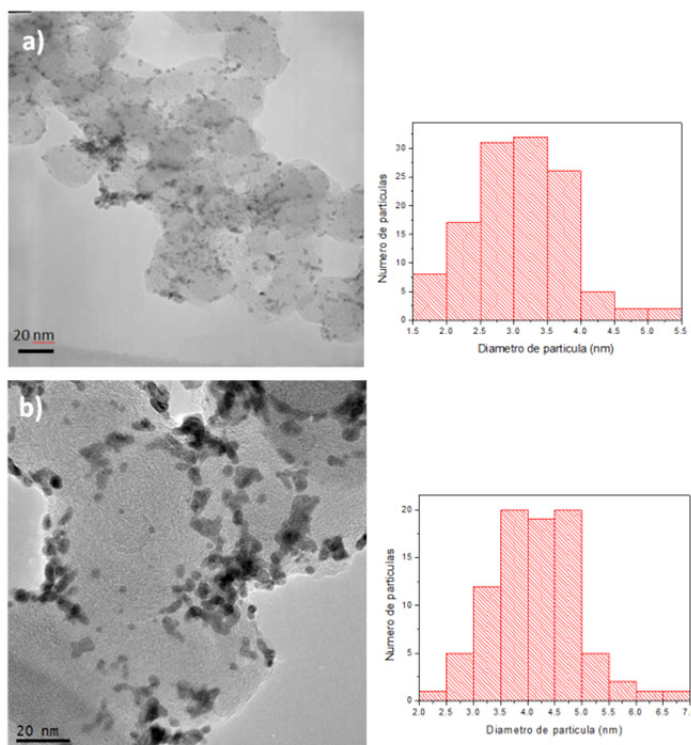


Figura 55. Micrografías TEM y distribución del tamaño de partícula para el catalizador catódico de PtCoRu/C (a) antes y (b) después del ciclado.

Este capítulo ha mostrado la síntesis de dos catalizadores tolerantes al crossover de metanol para su uso como cátodos de DMFC. La caracterización electroquímica muestra la tolerancia de ambos catalizadores al metanol en comparación con el catalizador estándar de Pt/C, tanto en celda de tres electrodos como en monocelda.

Utilizando el catalizador de PtCoRu/C para la medida de larga duración, éste presenta una durabilidad cinco veces mayor que la MEA estándar. A partir de la medida de EIS se ha comprobado cómo este catalizador es capaz de evitar la adsorción de intermedios de reacción sobre la superficie del mismo, así como perjudicar la oxidación de metanol en el cátodo, impidiendo, por tanto, que compita con la ORR.

El estudio ex situ corroboró la presencia de óxidos en el catalizador, así como su disolución con el tiempo y la pérdida de tolerancia por parte del

catalizador a tiempos largos de operación, que lleva asociada la pérdida de eficiencia de la MEA.

Los resultados analizados a lo largo de todo el trabajo de durabilidad, tanto a cortos como a largos tiempos, certifican, en primer lugar, el ya conocido problema de crossover de las DMFC convencionales con Nafion[®] 117 como material electrolítico y Pt/C como catalizador catódico. Además, el estudio realizado tanto con otros materiales catalíticos como con membranas modificadas es muy positivo, permitiendo ser optimistas en la posibilidad de hacer menos decisivo el problema de decrecimiento de eficiencia al modificar la configuración tradicional de las DMFCs por otras con materiales capaces de mejorar el rendimiento de los dispositivos.

En este capítulo se presentaron dos estrategias diferentes que, de una manera sencilla y viable, permiten aumentar en gran medida las prestaciones de las DMFCs sobre todo en lo referente a la durabilidad de los dispositivos. A partir de los estudios realizados a cortos tiempos se empieza a ver un cambio en los comportamientos, pero es a largos tiempos de operación donde se puede apreciar una mayor evolución pasando a duplicar los tiempos de funcionamiento, mediante el uso de membranas de Nafion[®] pretratadas con PANi o, incluso, haciéndolo cinco veces mayor con la utilización de catalizadores catódicos tolerantes al metanol.

Después de estos resultados tan positivos con los elementos por separado en un dispositivo, el paso lógico a seguir sería utilizar membranas modificadas y catalizadores tolerantes al mismo tiempo formando la MEA. Pese a ser esta opción aparentemente buena para seguir, todos los resultados obtenidos en los experimentos hacen pensar acerca de las bajas densidades de potencia obtenidas en todos los casos. Aunque se está alimentando el sistema con un combustible con mayor energía que el H₂ y aun en los casos donde se consigue frenar el crossover y sus consiguientes efectos, los resultados en densidad de potencia obtenidos no son suficientes, siguen siendo bajos pensando en aplicaciones comerciales convencionales, como pueden ser dispositivos portátiles o incluso pequeños vehículos.

El problema en la baja eficiencia de las DMFC se debe a dos problemas, por un lado el mismo que se sucede en todas las PEMFC, la baja cinética de reacción de la ORR y, en el caso concreto de estas pilas de combustible, la todavía más baja cinética de reacción de la MOR. Ambos casos, como se pudo comprobar mediante EIS, suponen un gran problema para los dispositivos que se tratará de solventar de aquí en adelante.

Conociendo los grandes esfuerzos que se llevan haciendo en los últimos años en la búsqueda de buenos catalizadores para la ORR en medio ácido y cómo, pese a las mejoras, todavía no se alcanzó el catalizador ideal, se debería de seguir otro camino. En este caso, se tratará de investigar los dispositivos de metanol directo en medio alcalino, ya que es conocido el aumento en el rendimiento de la ORR incluso con catalizadores sin metales nobles [31, 32] y, a la vez, en estos medios también se consigue mejorar la MOR [33, 34].

Las pilas de combustible de membrana de intercambio aniónico (AEMFC) se encuentran en un estado menos desarrollado que las tradicionales de intercambio protónico, debido sobre todo al hecho de no contar con una membrana de intercambio aniónico estándar como ocurre con el Nafion®. Es por eso que, el primer paso que se hará para el estudio de las AEMFCs, será el de familiarizarse con las membranas y el sistema en general, para pasar, más adelante, a buscar resultados con metanol como combustible.

4.2 Anion exchange membranes fuel cells (AEMFC)

Alkaline polymer electrolyte fuel cells (APEFCs) have experienced an increasing attention over the last decade since they exhibit several advantages over traditional proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs). The advantages and disadvantages of this application of alkaline membranes have been explained in detail in the Introduction section and so the main points only are summarized: (1) potential decrease of alcohol permeability (relevant to avoid alcohol crossover so problematic on PEMFC) [35], (2) significant change in water management (water generated at the anode and consumed at the cathode) [36], and the most important (3) improved electrokinetics [37, 38] leading to change the characteristics of fuel cells using:

(a) Use of non-Pt metal catalysts as electrodes [31] or decrease the amount of Pt-based catalysts; this potentially extends the opportunity for selective catalysts that would facilitate the development of mixed-reactant fuel cells.

(b) Higher energy density fuels compared to methanol and ethanol in direct alcohol fuel cells. Alcohol oxidation reaction is improved at the alkaline media and power and current densities are highly enhanced.

These improvements are the main reason to change the type of devices under study. First, it is possible to avoid the crossover, one of the main causes of the deactivation of the fuel cells, and the power densities results are better than in acidic media. ORR and MOR are favored under these conditions and then final results at DMFC will be presumably better.

This work begins on a stay at Surrey (United Kingdom) with Dr. Robert Slade and Dr. John Varcoe's group. Poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) (ETFE) radiation grafted anion exchange membranes (AEMs) developed at this group are one of the best membranes with a really good conductivity and great results at fuel cell [35, 38-40]. Besides working on these membranes, development of novel ionomers was also performed

for application in fuel cell. Once known the AEMFC technology, a new work were performed in the laboratory with more specific membranes for DMFC, such as KOH doped PBI.

4.2.1 ETFE based radiation-grafted membranes (AEMs) and ionomer (AEIs) synthesis

Ethylene-co-tetrafluoroethylene (ETFE) film was supplied by Nowofol Kunststoffprodukte (Germany) in 50 μm thickness and ETFE powders (Z8820X, particle size specification 20–30 μm) were supplied by AGC Chemicals Europe (UK). Vinylbenzyl chloride monomer (VBC, mixture of 3- and 4-isomers, used without removal of inhibitors) was purchased from Dow Chemical (Germany). Surfadone LP-100 was obtained from ISPcorp (USA). Propan-2-ol and toluene were of reagent grade and supplied from Sigma-Aldrich (UK).

Both membrane and ionomer are synthesized following similar steps for the functionalization (Figure 56) using vinylbenzyl chloride and trimethylamine [41].

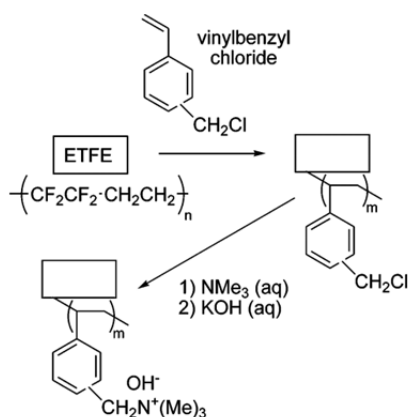


Figure 56. The preparation of AEIs and AEMs via radiation-grafting of vinylbenzyl chloride and subsequent quaternisation with trimethylamine

The ETFE materials, films and powders, were irradiated in air to a total dose of 70 kGy (using a 4.5 MeV Dynamatron continuous d.c. electron-beam unit at Synergy Health, South Marston, UK), submerged in a premixed

solution of VBC, propan-2-ol, and Surfadone LP-100 (1.00 : 3.95 : 0.05 volume ratio), purged with N₂ for 2 h, and then sealed and heated for 72 h at 60 °C. The resultant ETFE-g-poly(VBC) grafted material was then recovered by filtration, washed with toluene (to remove any excess of VBC and homopolymer), and dried in a vacuum oven at 50 °C.

The ETFE-g-poly(VBC) material were submerged in aqueous TMA solution for 5 h at ambient temperature. The product was washed five times with water before being heated in fresh water for 18 h at 50 °C. The resulting ETFE-g-poly(VBTMAC) materials were washed a further 5x with water, dried in a vacuum oven at 40 °C for 5 day, and stored for later use.

Before being used for characterization both, films and powders, were immersed in aqueous KOH (1 M) for 1 h (with two exchanges of KOH solution to ensure complete exchange) in order to incorporate OH⁻ in their structure followed by a thorough washing with water (to remove excess of KOH species).

The FT-Raman spectra of the base ETFE powder, ETFE-g-poly(VBC) and functional ETFE-g-poly(VBTMAC) AEI powders are presented in Figure 57 because both ETFE based material have identical spectra. The spectrum of the precursor ETFE powder contained the widely reported CF₂ bands at 1300 and 1324 cm⁻¹ and a CH₂ scissoring band at 1446 cm⁻¹ [42]. The RG of VBC onto the ETFE powder introduced new bands including aromatic derived modes at 1002 and 1614 cm⁻¹ and the highly diagnostic CH₂Cl deformation band at 1271 cm⁻¹ [41]. On quaternisation with TMA, the CH₂Cl band at 1271 cm⁻¹ disappeared (as expected) with new bands appearing at 760 and 1409 cm⁻¹ (indicative of the presence of -N⁺Me₃ groups) [42, 43].

The IEC of the AEMs produced are calculated using three different procedures (see Experimental Section). Expected IEC characterisation use KOH as solution to immerse AEMs but this presents problems due the high pH and the possibility to degrade the membranes and to obtain errors from the titration method. That is the reason to use Cl⁻ precipitation titration. Two different solutions were used to determine IEC with the Cl⁻ method, HCl and

KCl. HCl titrations determine all capacity of the membranes, with and without quaternization but, for this kind of material the important capacity is related with quaternized links on the structure, which can be determined with KCl as solution to immersed the material.

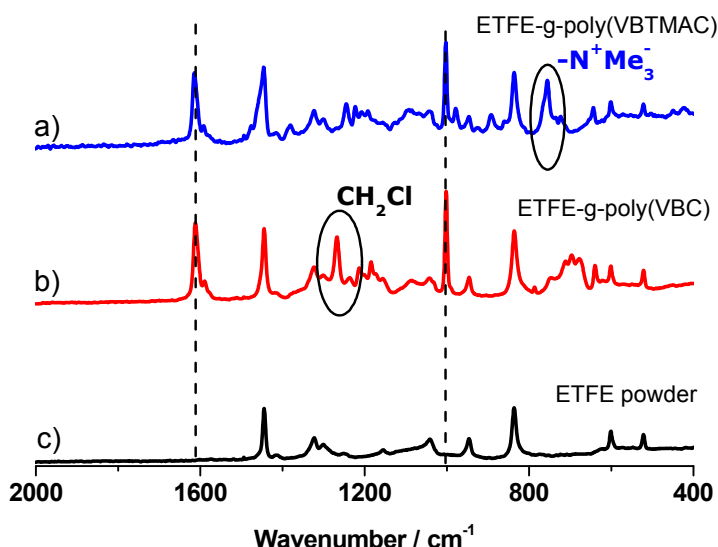


Figure 57. FT-Raman spectra of (a) the precursor (non e⁻beamed) ETFE powder, (b) the intermediate ETFE-g-poly(VBC) RG grafted powder, and (c) the final ETFE-g-poly(VBTMAC) AEI powder

The IECs of the AEMs are showed at Figure 58. HCl treated membranes have a capacity of $1.85 \pm 0.11 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, representing the total capacity of the material. KCl treated AEMs capacities are $1.81 \pm 0.01 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, very similar to HCl results. This indicates the high quaternization of the structure because KCl titrations only show quaternized links and a similar capacity of HCl membranes demonstrates that almost all the structure is quaternized. Finally, Figure 58 also represents KOH treated membranes with OH^- at the structure as will happen later in the fuel cell measures. IEC value is $1.74 \pm 0.02 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, demonstrating the good approximation changing Cl^- at the structure to avoid the presence of carbonates. It is generally agreed that there is an optimum IEC value of around $0.9\text{-}1.4 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ where too high an IEC would lead to degradation of the membrane structure and too low would produce poor conductivity.

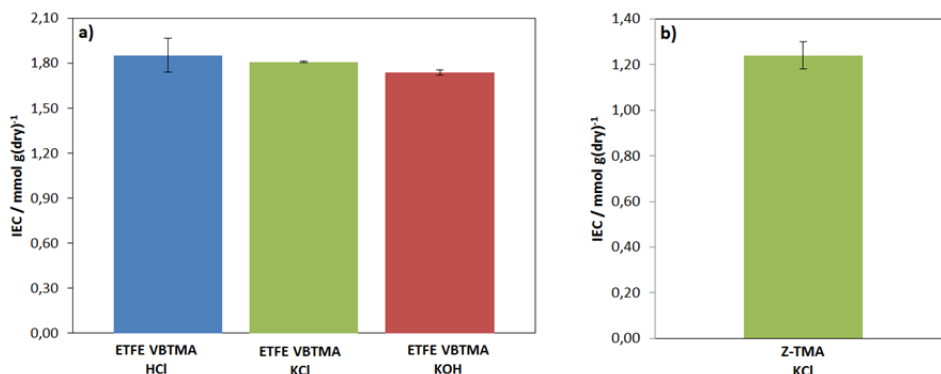


Figure 58. IEC results for (a) ETFE-g-poly(VBTMA) membranes at three different solution treatments HCl, KCl and KOH and (b) ETFE-g-poly(VBTMA) AEI powders KCl treated. Error bars are confidence intervals at the 95% confidence level

Water uptakes (WU) was measured for the AEM(Cl) and AEI(Cl) samples and result are showed at Figure 59. Values for membranes of $27.55 \pm 3.05\%$ are standard since typical membranes WUs are between 25 and 65% [44]. The measured AEI(Cl) values of $155.4 \pm 1.8\%$ were considerably larger compared to AEMs prepared. The higher experimental WU for the AEI powders was expected as a result of the increased surface area of the powder and, hence, the less rigorous and consistent removal of surface adsorbed water of the powder particles (compared to the thin films). The high WU may not necessarily be detrimental to APEFC performance due to the pivotal importance of water for ion (including OH⁻) conduction: water is also a cathode reactant ($2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$).

Thickness increase (TI) was only measured for ETFE membranes since measurement is complex and not very useful for powders. TI result is represented at Figure 59 and the value is $37.79 \pm 3.55\%$, similar to commercial Nafion[®] 115 [41], and the thickness of the fully hydrated membranes is $85.58 \pm 1.52 \mu\text{m}$. WU and TI measurements are susceptible to interferences such as incomplete removal of surface water, the rapid evaporation of water (between being removed from the water and being weighed), and surface “bubble” formation (a problem with some radiation-grafted ion-exchange membranes that is derived from radiation damage of the base membranes) [45]; this often leads to poorer precision and, as such,

comparisons of WUs and TIs between membranes should be conducted with caution.

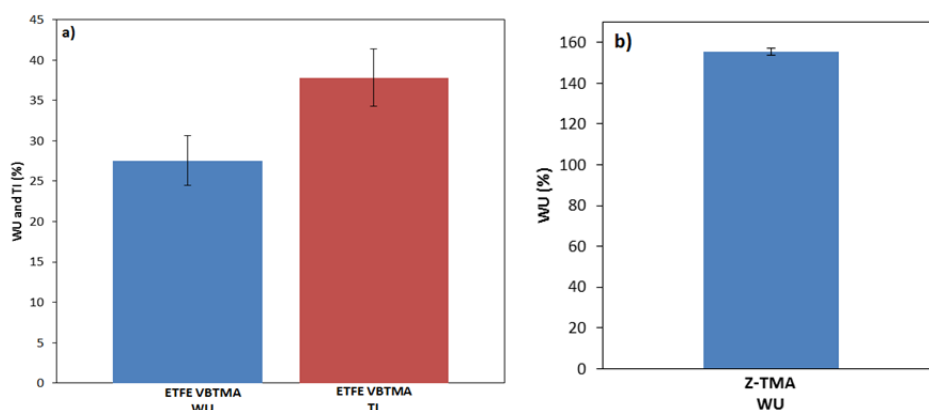


Figure 59. The gravimetric water uptakes (WU) and thickness increases (TI) for the (a) AEM(Cl⁻) and (b) AEI(Cl⁻) powders. Error bars are confidence intervals at the 95% confidence level

Thermogravimetric analyses (TGA) of the ETFE-based powders at different synthesis steps are presented in Figure 60. TGA of the ETFE-based membranes is not showed but is almost identical [41]. The precursor (non-irradiated) ETFE powder showed the expected simple thermal degradation curve, with a single decomposition step in the range 360–490 °C. The intermediate ETFE-g-poly(VBC) powder underwent multiple weight losses. The first step-like weight loss at 280 °C has previously been attributed to the decomposition of the vinylbenzyl chloride grafts [46]. The loss between 380 and 520 °C stems from the decomposition of the ETFE. The addition of the quaternary ammonium functionality in the AEI(Cl⁻) and AEI(OH⁻) powders introduces a mass loss step below 100 °C due to loss of residual water content (the powders were dried in the vacuum oven prior to measurement but were exposed to the atmosphere during TGA sample preparation). The quaternary ammonium group decomposition commenced at 150 °C for the Cl⁻ form material (in good agreement with that observed previously) [47], however, it was observed to initiate at a lower temperature (nearer 100 °C) for the OH⁻ form. The next decomposition step now commences at the slightly higher temperature of 330 °C (for both counter-ions), while the final

degradation occurs above 425 °C: the degradation of the non-ETFE remnants and the ETFE component are starting to overlap.

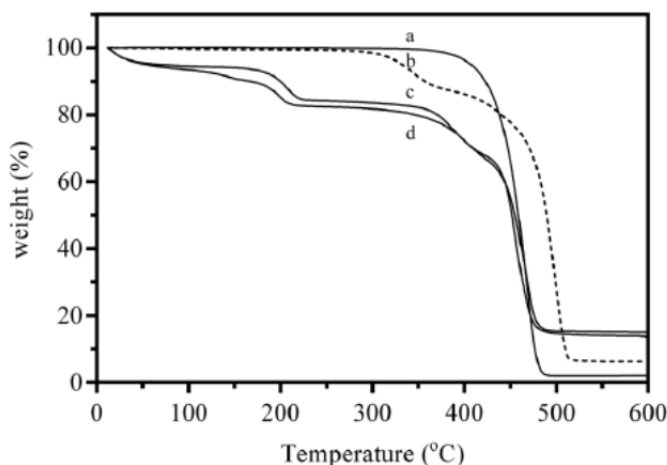


Figure 60. TGA traces under flowing N_2 of (a) the precursor (non e^- beamed) ETFE powder, (b) the intermediate ETFE-g-poly(VBC) RG grafted powder, (c) the AEI(Cl^-) powder, and (d) final AEI(OH^-) powder

The ionic conductivities of the AAEMs were measured with a special cell (see Figure 4 in Experimental section) in the bicarbonate (HCO_3^-) anion form (Figure 61) as this form is not sensitive to exposure to atmospheric CO_2 . Experiments need long time and it is very difficult to exclude all CO_2 from them. The measurements of OH^- conductivities are difficult and less repeatable (due to the conversion of the membranes to the CO_3^{2-}/HCO_3^- anion-forms) [48]. The best way to estimate the hydroxide conductivities is to measure the HCO_3^- conductivities and use a multiplication factor of 3.8 (derived from the differences in ion mobilities) [49]. These calculated hydroxide conductivities from measured bicarbonate conductivities are shown in Figure 61. Calculated OH^- conductivities have a value of $0.065\ S \cdot cm^{-1}$ at $60\ ^\circ C$, lower than standard H^+ conductivities at same temperatures for Nafion[®] membrane ($0.115\ S \cdot cm^{-1}$ at $60\ ^\circ C$) [41]. Protons in aqueous solution have higher mobility than OH^- , one of the reasons that explain this difference. Lower conductivity lead to lower fuel cell activity, but alkaline media have better kinetics than acidic media, then the only way to know the final performance is using this AEM as membrane in a fuel cell.

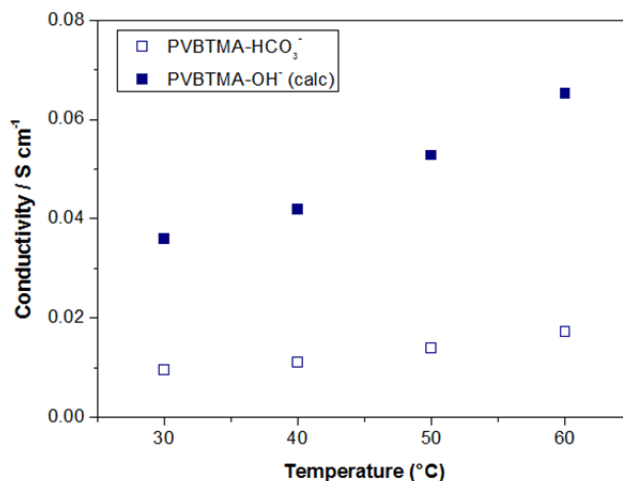


Figure 61. The through plane ionic conductivities of AEM in the HCO_3^- form (measured) and OH^- form (calculated from the HCO_3^- values using a 3.8x multiplication factor) [49]

Prior to preparation of the electrocatalyst ink, the ETFE-g-poly(VBTMAC) powder (as produced), to use as ionomer, was ground with a pestle and mortar for 10 min to reduce the number of aggregate particles.

Fuel cell measurements are conducted in a 5.3 cm^2 single-cell. Carbon paper was used as gas diffusion layers containing a prefabricated microporous layer (consisting of carbon powder with 20 mass% PTFE, Hesen, P. R. China) were spray coated with a catalyst ink containing Pt/C (20 mass% Pt, HISPEC 3000, Alfa Aesar UK), ethyl acetate and poly(vinylbenzyl chloride) (15 mass%, Sigma-Aldrich) or ours AEI powders (20 mass%) as ionomers. The total Pt loading was $0.4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ for all electrodes, anodes and cathodes. The dry electrodes with pVBC as ionomer were submerged for 1 hour in either N,N,N',N'-tetramethylhexane-1,6-diamine (TMHDA, Sigma-Aldrich) to functionalise the ionomer. All electrodes and membranes were immersed in aqueous KOH (1 M) for 1 h (with two replacements of the solution over this time period) followed by thorough washing and soaking in deionised water.

The GDEs and AEMs were placed between two graphite plates with no prior hot-pressing of the MEA. An 850e fuel cell test station (Scribner Associates, USA) was used for the testing; the fuel cell temperature was

controlled at 50 °C. The H₂ and O₂ gas feeds were supplied to the anode and cathode respectively at flow rates of 400 cm³·min⁻¹ and dew point temperatures of 50 °C (indirect determination of RH = 100%) and with no back-pressurisation.

The H₂/O₂ fuel cell performance with prepared AEM is presented in Figure 62. Firstly, MEA with commercial pVBC as ionomer exhibit a maximum power density of 151 mW·cm⁻² and OCP of 1.03 V. These results with commercial ionomer are higher than other alkaline MEAs [37, 50] but lower than standard PEMFC with Nafion[®] as electrolyte that shows a maximum power density of 290 mW·cm⁻² at similar conditions [41]. This clearly demonstrates the promise of this class of AEM when applied to fuel cells, especially considering the possibility of use cheaper catalysts.

The polarisation and power density curves for MEA with AEI powder as ionomer are presented in Figure 62. The OCP was 1.05 V, slightly higher than previous MEA. The MEA suffered from a significant initial drop in potential at low current density (indicating kinetic limitations due to an uneven distribution of the AEI across the electrode surface). MEA with AEI as ionomer showed a maximum power density peak of 263 mW·cm⁻² (at 750 mA·cm⁻²). MEA with ETFE-based AEI powder as ionomer presents better performance, almost double, than standard MEA with pVBC as ionomer at same conditions. It may also be due to the identical chemistry of the AEI and AEM used (only the morphological form and IEC being different).

Synthesized membrane and ionomer show an important increment in alkaline fuel cell performance. Power density results for H₂/O₂ fuel cell are promising but still worse than acidic media fuel cells although permeabilities are lower. The problem with these MEAs comes when direct alcohol fuel cells (DAFC) measurements are tried because performances are very low, 2 mW·cm⁻² [35]. Therefore, to test DAFC is necessary the use of different alkaline membranes.

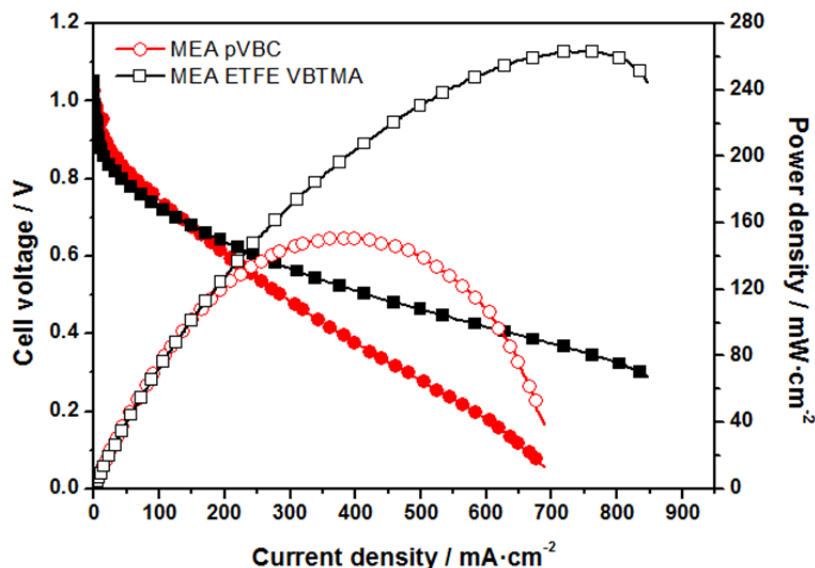


Figure 62. Polarisation (filled symbols) and power density curves (empty symbols) of MEAs with synthesized AEM as membrane and home-made AEI (black) or commercial pVBC (black) as ionomers

4.2.2 KOH doped polybenzimidazole membranes

Polybenzimidazole (PBI) is a polymer which have excellent thermochemical stability and good mechanical properties [51] being cheaper than Nafion[®]. PBI is an electronic and ionic insulator but becomes a good ionic conductor when it is doped. Phosphoric acid doped PBI is often used as a polymer electrolyte in medium-high temperatures PEMFC (100 – 200 °C) [52, 53]. Doping agent is replaced by an alkaline one to use as AEM and PBI film is synthesized from PBI powder using a casting method.

PBI was dissolved in *N,N'*-dimethylacetamide (DMAc, Across). The dissolving system consisted of a reactor in which compounds were mixed until obtaining a 5 %wt. PBI solution. After closing it, it was heated up short-term several times in 350 W microwave oven to dissolve the PBI. The solution was centrifuged to remove solid particle. This solution was homogenized during 1h in ultrasonic bath. In order to cast films, 5 %wt. PBI solution in DMAc was spread onto a glass plate. The plate was next introduced inside an oven where a temperature of 80 °C in order to

evaporate slowly the solvents for 5 h. Once this time elapsed, the plate was immersed in DI water in order to detach the membrane from the plate. The membrane was boiled in DI water during 1 h in order to remove traces of the solvent and stored in DI water. In order to change the anionic conductivity of the membrane it was submerged during 9 days into 6M KOH solution modifying the PBI structure as show in Figure 63.

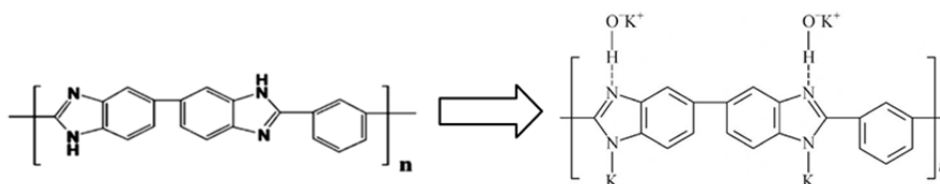


Figure 63. Structure modification of the material, from standard PBI to KOH doped PBI

Doped PBI membrane characterization was carried out measuring conductivity of the membranes at different doping time as present Table 11. PBI before doping shows very low conductivity, proving to be an ionic insulator. After 1 day into 6 M KOH solution conductivity improve almost three orders of magnitude, showing an increase due to the incorporation of the KOH into the structure. After 7 days doping process the conductivity value is $7.9 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ and change until $9.2 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ at 9 days. Ionic conductivity of alkali doped PBI is slightly lower than Nafion[®] as proton exchange membrane but it is still high in comparison with other AEMs [54-57].

Methanol permeability was not measured but results in bibliography are promised. Methanol permeability is $2.6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ [58], which was one order of magnitude lower than that of Nafion[®] membrane ($2.54 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$). The reason could be that there are many hydrophilic groups of $-\text{SO}_3\text{H}$ in Nafion[®] membrane, while the PBI has lower free volume due to stronger hydrogen bonding among molecules [59, 60]. Therefore, Nafion[®] membrane is usually swollen more significantly than PBI and PBI/KOH in the presence of alcohols and water. The less expanded space among PBI backbones than that of Nafion[®] membrane probably resulted in lower alcohol permeability of PBI/KOH.

Table 11. Ionic conductivity results at different doping times

| Doping time (KOH 6M) | Ionic conductivity ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) |
|----------------------|--|
| 0 days | 4.1×10^{-6} |
| 1 day | 3.9×10^{-3} |
| 7 days | 7.9×10^{-3} |
| 8 days | 8.5×10^{-3} |
| 9 days | 9.2×10^{-3} |

After conductivity measurements and known the low permeability of alcohols, a MEA with PBI as electrolyte was been assembled. 9 days KOH doped PBI was applied as anionic exchange membrane and commercial Pt/C and PtRu/C were used as cathodic and anodic catalyst, respectively. Carbon cloth, as GDL, was sprayed with an ink formed by catalyst, propan-2-ol and Nafion[®] ionomer as binder. It may seem strange using Nafion[®] solution as ionomer for alkaline system but there is not standard ionomer for MEAs with KOH doped PBI as membranes and Nafion[®] is only used as binder for the catalyst layer. The loadings of Pt/C (40 %w. Johnson Matthey) and PtRu/C (Pt 30%wt. Ru 15%wt. Johnson Matthey) were $1 \text{ mg}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$ and $2 \text{ mg}_{\text{PtRu}}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectively. Single cell tests were performed at 90 °C using a commercial fuel cell test system (Arbin Instrument Corporation). The anode was fed with a solution containing 2 M methanol and 2 M KOH at a flow rate of $1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, while the cathode was supplied with $200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ of O_2 at 3 bar.

Figure 64 shows the single cell performance at 90 °C using KOH doped PBI as anion exchange membrane and 2 M methanol and 2 M KOH as a fuel. It can be found that the OCP of the cell was close to 0.8 V, which was higher than the corresponding value of previously measured DMFC (0.62 V). There may be because, as mentioned above, the matrix of PBI/KOH has less free volume than that of Nafion[®] membrane, thus resulted in lower methanol permeation through it. The peak power density was $39 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, and this value was much higher than the results reported in literature ($8 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) [40, 61, 62] and better than previous measured

Nafion[®] MEA with similar electrodes and conditions ($31 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$). Polarisation curve shows an important decreasing at high potential due to the performance lost at the catalysts layer, maybe consequence of the use of an ionomer not suitable for this type of device. Nevertheless, these results are great, better than previously obtained in acidic medium, demonstrating the great potential for improvement that presents these fuel cells.

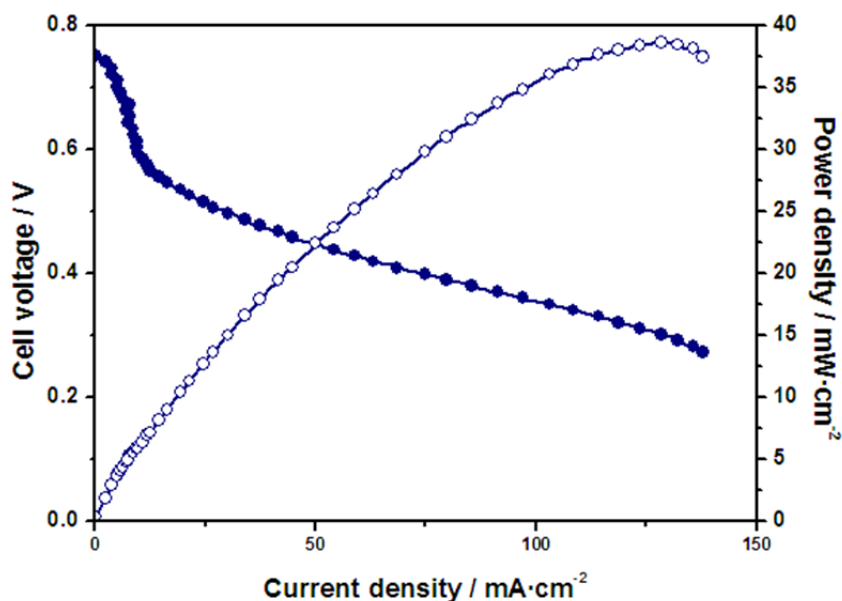


Figure 64. Polarisation (filled symbols) and power density curves (empty symbols) of MEA with doped PBI as membrane and 2M methanol + 2M KOH aqueous solution is used as fuel

AEMFCs are capable to increment power density of direct methanol systems in comparison with acid media fuel cell. These results are still preliminary since MEA has not been optimized. The used ionomer as well as other elements of the device require a strong improvement. In addition, these devices have not yet been made long-term measures, which, as stated above, are fundamental in the study of fuel cells.

Despite needing a more detailed study, results are very positive. Demonstrate the high capacity of this type of fuel cell, showing the great need for improvement in the membranes. Moreover, another possible way of

further works the investigation about different non-Pt catalysts able to carrying out the ORR or MOR.

The work as a whole tries to provide an overview of fuel cells as well as possible improvements, thus avoiding the crossover in acid and starting to study them in alkaline medium.

Possible future work from this Thesis may focus on the realization of alkaline membranes with higher conductivities and better ionomers for alkaline media fuel cells. Furthermore, should be investigate new catalysts for both ORR and MOR in alkaline medium and the use of alternative fuels like ethanol. Another major objective for the future could be the optimization of these systems, looking for better measurement conditions for better results. Regarding the acidic medium, should be investigated further new methanol tolerant catalysts and testing with all the material improvements proposed in this Thesis.

4.3 Bibliografía

- [1] Casalegno A, Santoro C, Rinaldi F, Marchesi R. Low methanol crossover and high efficiency direct methanol fuel cell: The influence of diffusion layers. *Journal of Power Sources*. 2011;196:2669-75.
- [2] Liu F, Lu G, Wang C-Y. Low Crossover of Methanol and Water Through Thin Membranes in Direct Methanol Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*. 2006;153:A543-A53.
- [3] Qi Z, Kaufman A. Open circuit voltage and methanol crossover in DMFCs. *Journal of Power Sources*. 2002;110:177-85.
- [4] Montiel M, Hernández-Fernández P, Fierro JLG, Rojas S, Ocón P. Promotional effect of upper Ru oxides as methanol tolerant electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources*. 2009;191:280-8.
- [5] Bashyam R, Zelenay P. A class of non-precious metal composite catalysts for fuel cells. *Nature*. 2006;443:63-6.
- [6] Zong J, Jin Q, Huang C. Effect of wetted graphene on the performance of Pt/PPy-graphene electrocatalyst for methanol electrooxidation in acid medium. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2013;17:1339-48.
- [7] Hernández-Fernández P, Rojas S, Ocón P, de la Fuente JLG, Terreros P, Peña MA, et al. An opening route to the design of cathode materials for fuel cells based on PtCo nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007;77:19-28.
- [8] Larcher D, Patrice R. Preparation of metallic powders and alloys in polyol media: A thermodynamic approach. *Journal of Solid State Chemistry*. 2000;154:405-11.
- [9] Guo J, Sun G, Wu Z, Sun S, Yan S, Cao L, et al. The durability of polyol-synthesized PtRu/C for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2007;172:666-75.
- [10] Garcia G, Baglio V, Stassi A, Pastor E, Antonucci V, Arico AS. Investigation of Pt-Ru nanoparticle catalysts for low temperature methanol electro-oxidation. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2007;11:1229-38.
- [11] Rolison DR, Hagans PL, Swider KE, Long JW. Role of hydrous ruthenium oxide in Pt-Ru direct methanol fuel cell anode electrocatalysts: The importance of mixed electron/proton conductivity. *Langmuir*. 1999;15:774-9.
- [12] Escudero-Cid R, Hernández-Fernández P, Pérez-Flores JC, Rojas S, García-Rodríguez S, Fatás E, et al. Analysis of performance losses of direct methanol fuel cell with methanol tolerant PtCoRu/C cathode electrode. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012;37:7119-30.
- [13] Liu ZL, Lee JY, Han M, Chen WX, Gan LM. Synthesis and characterization of PtRu/C catalysts from microemulsions and emulsions. *Journal of Materials Chemistry*. 2002;12:2453-8.

- [14] Tripkovic AV, Popovic KD, Grgur BN, Blizanac B, Ross PN, Markovic NM. Methanol electrooxidation on supported Pt and PtRu catalysts in acid and alkaline solutions. *Electrochimica Acta*. 2002;47:3707-14.
- [15] DuPont. DuPont Nafion® PFSA Membranes.
http://www2.dupont.com/FuelCells/en_US/assets/downloads/dfc101.pdf
- [16] Huang HL, Li WS, Wu YM, Chen HY. CV study on methanol permeation of proton exchange membrane. *Battery Bimonthly*. 2005;35:453-4.
- [17] Huang QM, Zhang QL, Huang HL, Li WS, Huang YJ, Luo JL. Methanol permeability and proton conductivity of Nafion membranes modified electrochemically with polyaniline. *Journal of Power Sources*. 2008;184:338-43.
- [18] Alpatova NM, Andreev VN, Danilov AI, Molodkina EB, Polukarov YM, Berezina NP, et al. Electrochemical Template Synthesis of an Polyaniline Composite with Polymeric Perfluorinated Sulfo Cationite. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2002;38:913-8.
- [19] Wang JT-W, Hsu SL-C. Enhanced high-temperature polymer electrolyte membrane for fuel cells based on polybenzimidazole and ionic liquids. *Electrochimica Acta*. 2011;56:2842-6.
- [20] Li X, Roberts EPL, Holmes SM. Evaluation of composite membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2006;154:115-23.
- [21] Choi BG, Park H, Im HS, Kim YJ, Hong WH. Influence of oxidation state of polyaniline on physicochemical and transport properties of Nafion/polyaniline composite membrane for DMFC. *Journal of Membrane Science*. 2008;324:102-10.
- [22] Jeon MK, Won JY, Oh KS, Lee KR, Woo SI. Performance degradation study of a direct methanol fuel cell by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*. 2007;53:447-52.
- [23] Wongyao N, Therdthianwong A, Therdthianwong S. The fading behavior of direct methanol fuel cells under a start-run-stop operation. *Fuel*. 2010;89:971-7.
- [24] Cheng X, Peng C, You M, Liu L, Zhang Y, Fan Q. Characterization of catalysts and membrane in DMFC lifetime testing. *Electrochimica Acta*. 2006;51:4620-5.
- [25] Hoster H, Iwasita T, Baumgartner H, Vielstich W. Current-Time Behavior of Smooth and Porous PtRu Surfaces for Methanol Oxidation. *Journal of The Electrochemical Society*. 2001;148:A496-A501.
- [26] Wang Z-B, Wang X-P, Zuo P-J, Yang B-Q, Yin G-P, Feng X-P. Investigation of the performance decay of anodic PtRu catalyst with working time of direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2008;181:93-100.
- [27] Jeon MK, Lee KR, Oh KS, Hong DS, Won JY, Li S, et al. Current density dependence on performance degradation of direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2006;158:1344-7.

- [28] Antolini E. The problem of Ru dissolution from Pt-Ru catalysts during fuel cell operation: Analysis and solutions. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2011;15:455-72.
- [29] Radmilovic V, Gasteiger HA, Ross PN. Structure and Chemical Composition of a Supported Pt-Ru Electrocatalyst for Methanol Oxidation. *Journal of Catalysis*. 1995;154:98-106.
- [30] Chen W, Sun G, Guo J, Zhao X, Yan S, Tian J, et al. Test on the degradation of direct methanol fuel cell. *Electrochimica Acta*. 2006;51:2391-9.
- [31] Steele BCH, Heinzel A. Materials for fuel-cell technologies. *Nature*. 2001;414:345-52.
- [32] Cheng F, Su Y, Liang J, Tao Z, Chen J. MnO₂-based nanostructures as catalysts for electrochemical oxygen reduction in alkaline media. *Chemistry of Materials*. 2010;22:898-905.
- [33] Hernández J, Solla-Gullón J, Herrero E, Aldaz A, Feliu JM. Methanol oxidation on gold nanoparticles in alkaline media: Unusual electrocatalytic activity. *Electrochimica Acta*. 2006;52:1662-9.
- [34] Jiang Q, Jiang L, Wang S, Qi J, Sun G. A highly active PtNi/C electrocatalyst for methanol electro-oxidation in alkaline media. *Catalysis Communications*. 2010;12:67-70.
- [35] Varcoe JR, Slade RCT, Yee ELH, Poynton SD, Driscoll DJ. Investigations into the ex situ methanol, ethanol and ethylene glycol permeabilities of alkaline polymer electrolyte membranes. *Journal of Power Sources*. 2007;173:194-9.
- [36] Zhang H, Ohashi H, Tamaki T, Yamaguchi T. Water Movement in a Solid-State Alkaline Fuel Cell Affected by the Anion-Exchange Pore-Filling Membrane Properties. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2013;117:16791-801.
- [37] Lu S, Pan J, Huang A, Zhuang L, Lu J. Alkaline polymer electrolyte fuel cells completely free from noble metal catalysts. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2008;105:20611-4.
- [38] Poynton SD, Kizewski JP, Slade RCT, Varcoe JR. Novel electrolyte membranes and non-Pt catalysts for low temperature fuel cells. *Solid State Ionics*. 2010;181:219-22.
- [39] Poynton SD, Zeng R, Kizewski J, Ong AL, Varcoe JR. Development of alkaline exchange ionomers for use in alkaline polymer electrolyte fuel cells. *ECS Transactions*. 2 ed2012. p. 2067-73.
- [40] Varcoe JR, Slade RCT. An electron-beam-grafted ETFE alkaline anion-exchange membrane in metal-cation-free solid-state alkaline fuel cells. *Electrochemistry Communications*. 2006;8:839-43.
- [41] Varcoe JR, Slade RCT, Lam How Yee E, Poynton SD, Driscoll DJ, Apperley DC. Poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene)-derived radiation-grafted anion-exchange membrane with properties specifically tailored for application in metal-cation-free alkaline polymer electrolyte fuel cells. *Chemistry of Materials*. 2007;19:2686-93.

- [42] Larkin PJ. *Infrared and Raman Spectroscopy*. Oxford: Elsevier; 2011.
- [43] Pigorsch E. Spectroscopic characterisation of cationic quaternary ammonium starches. *Starch/Staerke*. 2009;61:129-38.
- [44] Page OMM, Poynton SD, Murphy S, Lien Ong A, Hillman DM, Hancock CA, et al. The alkali stability of radiation-grafted anion-exchange membranes containing pendent 1-benzyl-2,3-dimethylimidazolium head-groups. *RSC Advances*. 2013;3:579-87.
- [45] Deavin OI, Murphy S, Ong AL, Poynton SD, Zeng R, Herman H, et al. Anion-exchange membranes for alkaline polymer electrolyte fuel cells: Comparison of pendent benzyltrimethylammonium- and benzylmethylimidazolium-head- groups. *Energy and Environmental Science*. 2012;5:8584-97.
- [46] Fang J, Yang Y, Lu X, Ye M, Li W, Zhang Y. Cross-linked, ETFE-derived and radiation grafted membranes for anion exchange membrane fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012;37:594-602.
- [47] Ko BS, Sohn JY, Nho YC, Shin J. Radiolytic preparation of ETFE and PFA based anion exchange membranes for alkaline fuel cell. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2011;269:2509-13.
- [48] Yanagi H, Fukuta K. Anion exchange membrane and ionomer for alkaline membrane fuel cells (AMFCs). *ECS Transactions*. 2 PART 1 ed2008. p. 257-62.
- [49] Yan J, Hickner MA. Anion exchange membranes by bromination of benzylmethyl-containing poly(sulfone)s. *Macromolecules*. 2010;43:2349-56.
- [50] Switzer EE, Olson TS, Datye AK, Atanasov P, Hibbs MR, Fujimoto C, et al. Novel KOH-free anion-exchange membrane fuel cell: Performance comparison of alternative anion-exchange ionomers in catalyst ink. *Electrochimica Acta*. 2010;55:3404-8.
- [51] Gieselman MB, Reynolds JR. Aramid and imidazole based polyelectrolytes: physical properties and ternary phase behaviour with poly(benzobisthiazole) in methanesulfonic acid. *Macromolecules*. 1993;26:5633-42.
- [52] Ahmad H, Kamarudin SK, Hasran UA, Daud WRW. A novel hybrid Nafion-PBI-ZP membrane for direct methanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011;36:14668-77.
- [53] Li QF, He RH, Jensen JO, Bjerrum NJ. Approaches and recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells operating above 100 degrees C. *Chemistry of Materials*. 2003;15:4896-915.
- [54] Herman H, Slade RCT, Varcoe JR. The radiation-grafting of vinylbenzyl chloride onto poly(hexafluoropropylene-co-tetrafluoroethylene) films with subsequent conversion to alkaline anion-exchange membranes: Optimisation of the experimental conditions and characterisation. *Journal of Membrane Science*. 2003;218:147-63.

- [55] Danks TN, Slade RCT, Varcoe JR. Alkaline anion-exchange radiation-grafted membranes for possible electrochemical application in fuel cells. *Journal of Materials Chemistry*. 2003;13:712-21.
- [56] Slade RCT, Varcoe JR. Investigations of conductivity in FEP-based radiation-grafted alkaline anion-exchange membranes. *Solid State Ionics*. 2005;176:585-97.
- [57] Danks TN, Slade RCT, Varcoe JR. Comparison of PVDF- and FEP-based radiation-grafted alkaline anion-exchange membranes for use in low temperature portable DMFCs. *Journal of Materials Chemistry*. 2002;12:3371-3.
- [58] Hou H, Sun G, He R, Sun B, Jin W, Liu H, et al. Alkali doped polybenzimidazole membrane for alkaline direct methanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008;33:7172-6.
- [59] Pu H, Liu Q, Liu G. Methanol permeation and proton conductivity of acid-doped poly(N-ethylbenzimidazole) and poly(N-methylbenzimidazole). *Journal of Membrane Science*. 2004;241:169-75.
- [60] Li Q, He R, Berg RW, Hjuler HA, Bjerrum NJ. Water uptake and acid doping of polybenzimidazoles as electrolyte membranes for fuel cells. *Solid State Ionics*. 2004;168:177-85.
- [61] Huang A, Xia C, Xiao C, Zhuang L. Composite anion exchange membrane for alkaline direct methanol fuel cell: Structural and electrochemical characterization. *Journal of Applied Polymer Science*. 2006;100:2248-51.
- [62] Yu EH, Scott K. Development of direct methanol alkaline fuel cells using anion exchange membranes. *Journal of Power Sources*. 2004;137:248-56.

5 CONCLUSIONES

5 CONCLUSIONES

En esta Tesis se ha estudiado la eficiencia y durabilidad de las DMFCs a partir de ensayos a tiempos cortos y largos de operación, intentando buscar nuevas vías para aumentar las cinéticas de reacción del sistema. Además, se proponen diferentes alternativas para mejorar las condiciones actuales de las DMFCs. Así, nuevos catalizadores catódicos tolerantes a metanol y membranas de Nafion[®] modificadas han sido capaces de evitar el crossover de metanol, permitiendo aumentar la durabilidad de los dispositivos. Por otro lado, se propone un cambio en el tipo de DMFCs pasando de trabajar con electrolito ácido a electrolito alcalino, aprovechando las mejoras en las cinéticas de reacción y tratando de mejorar el rendimiento del sistema. De este trabajo presentado se puede concluir que:

- ✓ Los catalizadores Ru-Pt/C-PP y PtCoRu/C sintetizados, donde el Ru se encuentra oxidado, para uso como material catódico tienen una mayor tolerancia al metanol que el Pt/C comercial, no entrando en competición directa la oxidación de metanol con la reducción de oxígeno. Los estudios realizados en ambos casos muestran, tanto para tiempos cortos como largos, un gran aumento en la durabilidad, quintuplicando su tiempo de operación.
- ✓ El uso de polipirrol añadido al soporte carbonoso de Vulcan[®] XC-72R en la síntesis de catalizadores PtRu asegura una mejor dispersión y menor tamaño de las partículas de catalizador. Esto ayuda a la prevención de degradación del material catalítico debida a su aglomeración.
- ✓ Las membranas de Nafion[®] modificadas muestran una mayor durabilidad tanto en ensayos a cortos como a largos tiempos, siendo

más eficientes con altos flujos de metanol. Las estimaciones a tiempos largos de operación permiten duplicar el tiempo de trabajo al modificar las membranas con una pequeña cantidad de PANi, sin decrecer demasiado sus prestaciones en densidad de corriente y potencia a tiempo inicial.

- ✓ El estudio de durabilidad a tiempos cortos de operación permite evaluar, de una manera fácil y rápida, el comportamiento de diferentes elementos de las MEAs. A partir de estos estudios se procede a ensayar tiempos largos de operación de los dispositivos simulando el comportamiento de una aplicación real
- ✓ Pese a la extendida teoría de que un análisis a voltaje fijo conlleva una menor degradación que un ensayo mediante ciclos de potencial, esto, en las condiciones de trabajo presentadas, no se cumple, siendo dependiente de los potenciales característicos usados en cada uno de los ensayos.
- ✓ El ionómero sintetizado a partir de ETFE radiado y modificado con VBC presenta unas buenas características para su uso en pila de combustible de intercambio aniónico. Las medidas en monocelda H_2/O_2 sustituyendo el ionómero utilizado de manera estándar con las membranas de la Universidad de Surrey consiguen aumentar la potencia del dispositivo casi al doble.
- ✓ Las pilas de combustible de membrana aniónica con PBI dopado con KOH permiten aumentar en más de un 25% las prestaciones de las MEAs con respecto a las estándares de Nafion[®] en medio ácido, pese a no estar el sistema completamente optimizado.

5 CONCLUSIONS

This Thesis studies the efficiency and durability of DMFCs through short and long term tests seeking new ways to increase the reaction kinetics of the system. Further alternatives are proposed to improve the current status of DMFCs. New methanol tolerant cathodic catalysts and modified Nafion[®] membranes have proved able to avoid the crossover of methanol to increase the durability of the devices. Likewise, a change from acid to alkaline electrolyte is proposed to take advantage of enhanced reaction kinetics and trying to improve the system performance. This presented study concludes that:

- ✓ The Ru-Pt/C-PP and PtCoRu/C synthesized catalysts with oxidized Ru in its structure present better methanol tolerance as cathodic material than commercial Pt/C, because there is not direct competition between methanol oxidation and oxygen reduction reaction. Both types of synthesized catalysts show a large durability increase even quintupling the operation time, for both short and long term operation tests.
- ✓ Adding polypyrrole to the Vulcan[®] XC-72R carbonaceous support at the synthesis of PtRu catalysts allows better dispersion and smaller particle size of the catalyst. This prevents material degradation due to the agglomeration.
- ✓ Modified Nafion[®] membranes show longer durability at short and long operation tests being more efficient at higher methanol flow rates. Results obtained at long term tests double the operation time when a small amount of PANi is added to the membrane structure without significant losses of current and power density.

- ✓ Durability studies at short operation times allow to evaluate performance of various components of the MEAs in a quick and easy way. From these studies it is possible to proceed with long term tests to characterize the devices simulating the behavior at real application.
- ✓ Despite the widespread theory that a constant voltage analysis leads to less degradation than an experiment by cycling potential, this is not necessarily true at the present study conditions, it will be dependent on the potentials used in each test.
- ✓ The ionomer synthesized by radiated ETFE grafted with VBC presents good characteristics for use in anion ex-change fuel cells. H₂/O₂ measurements in which the standard ionomer was replaced by University of Surrey membranes almost double the device power.
- ✓ Anionic membrane fuel cells with KOH doped PBI increase by more than 25% the MEA performance when compared to Nafion® standard MEAs in acid media, even though the system is still not fully optimized.

6 TRABAJO FUTURO

6 TRABAJO FUTURO

Una vez expuestos los resultados de esta Tesis Doctoral se abren nuevas vías de desarrollo de realización de trabajos futuros. A pesar de que un estudio como este implica un amplio abanico de uso y aplicación de diferentes técnicas y medidas, estas llevarán a la resolución de nuevos retos y posibilidades que permitirán mejorar el conocimiento y la aplicabilidad de las pilas de combustible de membrana polimérica. A continuación se enumeran algunas de las ideas surgidas como objetivos futuros para la mejora del funcionamiento de estos dispositivos:

- ✓ Estudio y optimización de condiciones de medida para cada tipo de pila de combustible y sus diferentes componentes. Búsqueda de la composición ideal de catalizadores y ionómeros así como de las condiciones más favorables de flujos, presiones y temperaturas.
- ✓ Medida de MEAs que contengan a la vez las membranas de Nafion® 117 modificadas con PANi y alguno de los catalizadores catódicos sintetizados tolerantes al crossover de metanol. Esto supondrá un claro aumento en la durabilidad de las MEAs y, por lo tanto, una mejora todavía mayor a las encontradas en este trabajo.
- ✓ Búsqueda de catalizadores catódicos y anódicos en medio básico capaces de mejorar las actividades del medio ácido pero con menores cargas de metales nobles, o en ausencia de ellos.
- ✓ Realización de medidas con las membranas de ETFE sintetizadas en la University of Surrey en pilas de combustible de metanol u otros

alcoholes de bajo peso molecular con la adición de KOH al combustible.

- ✓ Estudio pormenorizado de diferentes membranas de PBI con diferentes espesores buscando las más apropiadas para su uso en pila de combustible con alcoholes como combustible.
- ✓ Síntesis y evaluación de nuevos ionómeros intercambiadores aniónicos para su uso en pila de combustible con membranas como el PBI con objeto de mejorar el rendimiento final del dispositivo.
- ✓ Trabajo con alcoholes de mayor peso molecular como el etanol, el cual es más fácil de obtener a partir de biomasa y presenta mejores resultados en sistemas alcalinos que el metanol y claramente mejores que en medio ácido.
- ✓ Aumento tanto del área activa de los conjuntos membrana-electrodos como del número de éstas formando un stack. Este tipo de diseños serán los que se utilizarán realmente en los dispositivos por lo que su estudio es fundamental para un mayor conocimiento del sistema final.
- ✓ Realización de estudios de durabilidad más largos con ciclos de trabajo similares a los de una aplicación real en monocelda y stack. Esto supondrá una buena aproximación al conocimiento del tiempo de vida útil de los dispositivos.

ANEXOS

ANEXOS

Publicaciones relacionadas con este trabajo

- ✓ Escudero-Cid R, Fatás E, Pérez-Flores JC, Ocón P. Pilas de combustible: una alternativa limpia de producción de energía. Revista de la Real Sociedad Española de Física, 2013;27:26-34.
- ✓ Escudero-Cid R, Pérez-Flores JC, Fatás E, Ocón P. Degradation of DMFC using a new long term stability cycle. International Journal of Green Energy, 2014, aceptada en febrero de 2014.
- ✓ Escudero Cid R, Gómez de la Fuente JL, Rojas S, García Fierro JL, Ocón P. Polypyrrole-modified carbon supported Ru-Pt nanoparticles as highly methanol tolerant electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. ChemCatChem, 2013;5: 3680-3689.
- ✓ Escudero-Cid R, Hernández-Fernández P, Pérez-Flores JC, Rojas S, García-Rodríguez, S, Fatás, E, Ocón P. Analysis of performance losses of direct methanol fuel cell with methanol tolerant PtCoRu/C cathode electrode. International Journal of Hydrogen Energy, 2012;37:7119-7130.
- ✓ Poynton SD, Slade RCT, Omasta TJ, Mustain WE, Escudero-Cid R, Ocón P, Varcoe JR. Preparation of radiation-grafted powders for use as anion exchange ionomers in alkaline polymer electrolyte fuel cells. Journal of Materials Chemistry A, 2014;2:5124-5130.
- ✓ Escudero-Cid R, Montiel M, Sotomayor L, Loureiro B, Fatás E, Ocón P. Evaluation of polyaniline-Nafion® composite membranes for direct methanol fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy, enviada.

